

*172A Slav*

*LC*

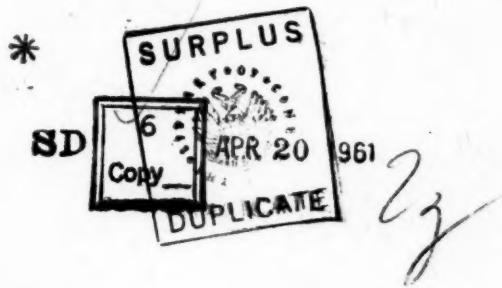
АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

СВОДНЫЙ ТОМ

*Sc.R.*  
*QD*  
*1*  
*A3763*  
*1961*  
*no. 5-6*



№ 5

1961

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ЗАВЕДУЮЩИЙ ОТДЕЛОМ ХИМИИ проф. *В. В. Кафаров*

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ: проф. *Д. А. Бочвар*, проф. *В. В. Кафаров*,

проф. *В. Л. Кретович*, чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*,

докт. хим. наук *К. С. Топчиев*, докт. хим. наук *Н. А. Фуке*

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ канд. хим. наук *М. А. Атабекова*

## СОДЕРЖАНИЕ

А. ОБЩИЙ ОТДЕЛ . . . . .	5A1	Удобрения . . . . .	
Б. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Люминесцентные материалы . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	5B1	Производство катализаторов и сорбентов . . . . .	
Некоторые вопросы субатомного строения вещества. Превращения ядер . . . . .	5B11	Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока . . . . .	
Атом . . . . .	5B53	Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны . . . . .	
Молекула. Химическая связь. Молекулярные спектры . . . . .	5B66	Л. ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	
Кристаллы . . . . .	5B203	Промышленный органический синтез . . . . .	
Газы. Жидкости. Аморфные тела . . . . .	5B383	Промышленный синтез красителей . . . . .	
Радиохимия. Изотопы . . . . .	5B407	Синтетические и природные лекарственные вещества. Галеновые препараты и лекарственные формы . . . . .	
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Фазовые переходы. Физико-химический анализ . . . . .	5B464	Пестициды . . . . .	
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ . . . . .	5B552	Фотографические материалы . . . . .	
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса . . . . .	5B669	Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . . . .	
Растворы. Теория кислот и оснований . . . . .	5B690	М. ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ . . . . .	
Электрохимия . . . . .	5B719	Лесохимические производства. Гидролизная промышленность . . . . .	
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен . . . . .	5B772	Переработка твердых горючих ископаемых . . . . .	
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . . .	5B839	Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки . . . . .	
В. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ . . . . .	5B1	Н. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ, ЖИРОВ, МОЮЩИХ СРЕДСТВ, ФЛОТОРЕАГЕНТОВ И ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	
Г. КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ . . . . .	5Г1	Пищевая промышленность . . . . .	
Д. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Бродильная промышленность . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	5Д1	Углеводы и их переработка . . . . .	
Анализ неорганических веществ . . . . .	5Д38	Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты . . . . .	
Анализ органических веществ . . . . .	5Д147	Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . . .	
Е. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ. ПРИБОРЫ . . . . .	5Е1	П. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .	
Ж. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ . . . . .		Синтетические полимеры. Пластмассы . . . . .	
Общие и теоретические вопросы . . . . .	5Ж1	Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . . . .	
Синтетическая органическая химия . . . . .	5Ж38	Каучук натуральный и синтетический. Резина . . . . .	
Природные вещества и их синтетические аналоги . . . . .	5Ж291	Искусственные и синтетические волокна . . . . .	
И. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ . . . . .		Целлюлоза и ее производные. Бумага . . . . .	
Общие вопросы . . . . .	5И1	Крашение и химическая обработка текстильных материалов . . . . .	
Процессы и аппараты химической технологии . . . . .	5И27	Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки . . . . .	
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование . . . . .	5И125	Р. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ . . . . .	
Коррозия. Защита от коррозии . . . . .	5И157	СИСТЕМА НУМЕРАЦИИ РЕФЕРАТОВ . . . . .	
Подготовка воды. Сточные воды . . . . .	5И290	УКАЗАТЕЛИ . . . . .	
Техника безопасности. Санитарная техника . . . . .	5И388		
К. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ . . . . .			
Химико-технологические вопросы ядерной техники . . . . .	5К1		
Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли. Получение и разделение газов . . . . .	5К18		

Адрес редакции: Москва Д — 219, Балтийская улица, 14

Р

роосаж-

Бетоны

ные ве-  
арствен-

ие со-

ВЕРДЫХ  
К ГАЗОВ

ОЛИЗНАЯ

емых  
Мотор-

ВОДСТВ.  
РЕАГЕН-

редства.

Парфю-

ОЕДИНЕ

Резина

ГИЛЬНЫХ

ИЧЕСКИЕ

НЕНИИ

## Рефер

5A1.  
Централ  
Советск  
стр. 1

5A2.  
чи даль  
зяйствен  
КПСС 1  
1961, 21

5A3.  
чи даль  
зяйствен  
ЦК КПС  
да, 196

5A4.  
социали  
продажа  
вотново  
нейшему

ОБЩИ  
НАУЧ  
ПРЕП

5A9.  
те трудо  
кович  
естество  
214.—На  
инна пок  
ния и, в  
яме ими

5A10.  
двадцать  
vestis, И  
очерк на  
ших резу  
ная и ор  
мые, тех  
перерабо  
пеля).

5A11.  
ки и Пр  
Върху съ  
Преслав  
1960, 7, 1  
хим. ана

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## I

Рефераты 5A1—5B81

№ 5

10 марта 1961 г.

5A1. Информационное сообщение о Пленуме Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза.— Газ. «Правда», 1961, 11 янв., № 11, стр. 1

5A2. Повышение благосостояния народа и задачи дальнейшего увеличения производства сельскохозяйственных продуктов. I—VI. Речь на Пленуме ЦК КПСС 17 янв. 1961 г. Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 21 янв., № 21, стр. 1—5

5A3. Повышение благосостояния народа и задачи дальнейшего увеличения производства сельскохозяйственных продуктов. VII—IX. Речь на Пленуме ЦК КПСС 17 янв. 1961 г. Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 22 янв., № 22, стр. 1—3

5A4. О выполнении государственного плана и социалистических обязательств по производству и продаже государству продуктов земледелия и животноводства в 1960 году и о мероприятиях по дальнейшему развитию сельского хозяйства. Постановле-

ние Пленума ЦК КПСС, принятое 18 янв. 1961 г.— Газ. «Правда», 1961, 20 янв., № 20, стр. 1—2

5A5. За новые победы мирового коммунистического движения. К итогам Совещания представителей коммунистических и рабочих партий. Хрущев Н. С. «Коммунист», 1961, № 1, 3—37

5A6. Об итогах Совещания представителей коммунистических и рабочих партий. Доклад на Пленуме ЦК КПСС 18 янв. 1961 г. Суслов М. А. Газ. «Правда», 1961, 23 янв., № 23, стр. 1—2

5A7. Об итогах Совещания представителей коммунистических и рабочих партий. Постановление Пленума ЦК КПСС, принятое 18 янв. 1961 г.— Газ. «Правда», 1961, 20 янв., № 20, стр. 2

5A8. Успешно претворим в жизнь решения январского Пленума ЦК КПСС. Речь на пленуме ЦК Коммунистической партии Украины 28 янв. 1961 г. Хрущев Н. С. Газ. «Правда», 1961, 1 февр., № 32, стр. 1—3

## A. ОБЩИЙ ОТДЕЛ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

5A9. Некоторые вопросы строения вещества в свете трудов Ф. Энгельса. Биринбойм С. М., Равикович С. Д. В сб. «Некоторые филос. вопр. мед. и естествозн.» 2. Киев, Госмедиздат УССР, 1960, 195—214.—На основе анализа трудов Ф. Энгельса и В. И. Ленина показано, что развитие современного естествознания и, в частности, физики и химии подтверждает данные ими оценки и прогнозы. Д. Т.

5A10. Достижения химиков Советской Латвии за двадцать лет. Калниньш А. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 7, 49—62.—Краткий очерк направлений научных исследований и важнейших результатов (неорганич., аналитич., физ., коллоидная и органич. химия, неметаллич. полезные ископаемые, технология силикатов, лесохим. произ-ва и хим. переработка древесины, переработка торфа и сапропеля). Д. Т.

5A11. О составе древнеболгарских стекол из Плиски и Преслава. Безбородов М., Маринов М. Върху състава на древнеболгарски стъкла от Плиска и Преслав (IX—XIII в.). «Изв. Хим. ин-т. Бълг. АН», 1960, 7, 13—25 (болг.; реф. русск., нем.).—Произведены хим. анализ и исследование стекол (окопное стекло,

посуда, браслеты и мозаичные стекла), найденных при археологич. раскопках древнеболгарских столиц Плиски и Преслава. Излагаются выводы о применявшемся сырье и технологии изготовления. Д. Т.

5A12. Памяти Николая Ильича Морозова. Биргер Г., Груздев В., Конкин А. и др. «Хим. волокон», 1960, № 4, 79.—Н. И. Морозов (ум. 1960) — видный работник пром-сти хим. волокон, бывший начальник Главного управления пром-сти искусств. волокон. Приведен портрет. Д. Т.

5A13. 80-летие Пауля Маннике. Rehfeld L. Paul Manicke 80 Jahre. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 10, XXV—XXVI (нем.).—П. Маннике (род. 1880) — исследователь в области фармацевтич. химии, профессор Фармацевтич. ин-та в Лейпциге. Приведен портрет. Д. Т.

5A14. К 75-летию со дня рождения и 50-летию научно-инженерной и педагогической деятельности П. П. Будникова. «Строит. материалы», 1960, № 10, 31—32.—Подробно изложено приветственное обращение президиума Всес. хим. об-ва им. Менделеева к юбилару, содержащее обзор научной деятельности. См. также РЖХим, 1961, № 4, 4A14. Д. Т.

5A15. Академик Петр Петрович Будников. Герасимов Енчо. Академик Петър Петрович Будников. «Химия и индустрия» (Бълг.), 1960, 32, № 4, 120—122 (болг.)

5A16. Лекционный фонд профессора Баргесгора Расмуссена. Veibel Stig. Professor Baggsgaard

Rasmussens forelaesningsfond. «Kemisk», 1960, 41, № 4, 25—28 (датск.).—В связи с состоявшейся 18 января 1960 г. первой лекцией в рамках фонда, учрежденного в честь 70-летия Ханса Торнинга Баггесгора Расмуссена (род. 1888), бывшего профессора Датского высшего фармацевтич. училища, дан краткий очерк его жизни и деятельности. Приведены портрет и групповой фотоснимок. Д. Т.

5A17. 60-летие К. А. Мясникова.—«Стекло и керамика», 1960, № 11, 47.—Константин Акимович Мясников — главный инженер ин-та Гипростекло, доцент Ленинградского технологич. ин-та им. Лепсовета. Приведен портрет. Д. Т.

5A18. Алексей Васильевич Лыков (К 50-летию со дня рождения). Навумович В. М., Шашкоу А. Г., Крылов В. И. Алексей Васильевич Лыкау (Да 50-години з дня нараджэння). «Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ. техн. н.», 1960, № 3, 120—123 (белорусск.).—Профессор А. В. Лыков (род. 1910) — крупный исследователь в области теплофизики и теплотехники, академик АН БССР, директор Ин-та энергетики АН БССР. Краткие биографич. сведения; очерк научной деятельности; портрет. Д. Т.

5A19. Профессор Мартин Оттесен. Holter Heinz. Professor, dr. phil. Martin Ottesen. «Kemisk», 1960, 41, № 4, 32 (датск.).—М. Оттесен (род. 1920) — биохимик, исследователь в области белков и ферментов (хим. отдел Карлсбергской лаборатории). Краткая биографич. заметка и портрет. Д. Т.

5A20. Морской гидрофизический институт Академии наук СССР. Иванов А. А. «Бюл. Океанограф. комис. при Президиуме АН СССР», 1960, № 5, 26—29.—Краткий очерк структуры и деятельности. В составе ин-та имеются, в частности, лаборатория гидрохимии и лаборатория радиоактивности морей и океанов. Д. Т.

5A21. Изучение микроэлементов в Сибири. Крылов Г. В., Виллер Г. Е. «Вестн. АН СССР», 1960, № 9, 120—121.—Краткое отчетное сообщение о конференции по микроэлементам, состоявшейся в Новосибирске 2—4 июня 1960 г. Д. Т.

5A22. Норвежская электрохимическая фирма Elektrokemisk A/S. Barlaup Asbjørn. Elektrokemisk A/S. «Tekn. ukebl.», 1960, 107, № 17, 345—354 (норв.; рез. англ.).—Очерк истории развития и современного круга деятельности фирмы, основанной в 1904 г. инженером С. Эйде и начавшей свою деятельность с промышленной эксплуатации способа фиксации атмосферного азота Биркеланда — Эйде. М. Голомбик

5A23. Редкоземельные элементы, их свойства, получение и применение. Рябчиков Д. И. «Химия в школе», 1960, № 5, 10—20.—Статья для учителей. Д. Т.

5A24. Синтетический метанол. Клясурски Д. Синтетичен метанол. «Бюл. и химия (Бълг.)», 1960, 3, № 3, 9—13 (болг.).—Статья для учителей химии. Д. Т.

5A25. Биофлавоноиды и их биологическое значение. Попова Анна. Биофлавоноидите и тяхното биологично значение. «Биол. и химия (Бълг.)», 1960, 3, № 3, 13—15 (болг.).—Статья для учителей. Д. Т.

5A26. Примерное планирование программного материала по химии в школах рабочей и сельской молодежи на 1960/61 учебный год.—«Химия в школе», 1960, № 5, 44—55.—Подробные рекомендации по планированию, разработанные Ин-том методов обучения Академии педагогич. наук РСФСР. Д. Т.

5A27. К истории развития учения об окислительно-восстановительных реакциях в химии и методике химии. Меринова Л. И. «Уч. зап. Хабаровский гос. пед. ин-та», 1959, 4, 101—117.—Исторический очерк и критич. рассмотрение методики преподавания, принятой в действующей программе по химии для средней школы. Автор считает, что целесообразнее знакомить учащихся с теорией окислительно-восстановительных р-ций в IX классе в разделе «Строение молекул», а не в X классе. Д. Т.

5A28. Методическая разработка по теме «Периодический закон и периодическая система». Митков Ив. Методична разработка на периодичния закон и периодичната система. «Биол. и химия (Бълг.)», 1960, 3, № 3, 22—30 (болг.).—Обстоятельная методич. статья, содержит подробные методич. разработки уроков по этой теме в IX и XI классах средней школы. Д. Т.

5A29. Самостоятельная работа учащихся по первой теме курса химии VIII класса. Горемыкин В. И., Кирюшкин Д. М., Малинина С. И., Пхакадзе Е. А., Фурсова К. Н. «Химия в школе», 1960, № 5, 21—30.—Подробно описан опыт, проведенный в пяти средних школах Москвы и Сталинграда, заключающийся в том, что большая часть учебного времени по теме выделяется на самостоятельную работу учащихся на уроке под наблюдением учителя. Д. Т.

5A30. Техника и методика химического эксперимента. Условия и факторы, влияющие на постановку опытов. Калыпчиев Кирил Иванович. Техника и методика на химичния експеримент. Условия и фактори, които влияят върху опитната постановка. «Бюл. и химия (Бълг.)», 1960, 3, № 3, 50—57 (болг.).—Уточнения к проведению учебных опытов в средней школе и техникумах. Д. Т.

5A31. Помощь учащимся в совершенствовании методов обучения. Глорнозов П. А. «Химия в школе», 1960, № 5, 31—34.—Автор рекомендует учителям привлекать учащихся к анализу и оценке преподавания химии в школе и конкретно описывает свой опыт в этом направлении. Д. Т.

5A32. Труды Д. И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния. Барзакский В. П., Добротин Р. Б. М.—Л., АН СССР, 1960, 217 стр., илл., 11 р. 20 к.

5A33. Николай Семенович Курнаков — основоположник физико-химического анализа [К столетию со дня рождения. 1860—1960].—Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 36 стр., 50 к.

## Б. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редaktor А. Б. Нейдинг

5B1. О величине «количество вещества» и производных понятиях. Briegleb G., Günther P., Knorr C. A., Lange E., Schwab G. M., Schwabe K. Steinmaurer R., Van Rysselberghe P.

Über die Zählgrösze «Stoffmenge» und abgeleitete Stoffbegriffe. «Electrochim. acta», 1960, 3, № 1-2, 1—7 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзорная статья.

5B2. Математика в химии. I. Хирата Мицую. «Кагаку-но рёнки. Кагаку-но гёики, J. Japan. Chem.», 1960, 14, № 5, 337—341 (японск.).

5B3. Отчет за 1958—1959 гг. Международного бюро физико-химических эталонов. Timmermans J.

Rapport bi  
des étalons  
25, № 7, 81  
5B4. Е  
меры. L. á  
rek és dim  
315—318 (i  
5B5. Э  
тр. Новоч  
Астор рас  
ния высок  
политехи.  
5B6. Ф  
Philip J.  
1960, 13, №  
5B7. Г  
ми-тазе.  
Giant fluc  
Rev. Lette  
работами С  
и Хартри  
приводят  
гидратски  
ности, рас  
плотности  
газа со с  
соответств  
ультаты  
тому случ  
о (почти)  
слабо воз  
подтверж  
строения  
5B8. I  
при высо  
Edwin J.  
temperatur  
32, № 4, 5  
ла в виде  
частиц с  
Для арге  
10 000°, п  
ных част  
радных ч  
возможн  
50 000° с  
стия 0,1—  
скорост  
ния свой  
условиях  
р-ции мо  
< 50 000°  
упорных  
слоем ок  
(аналоги  
деление  
5B9.  
H. C. Diff  
Phys.», 1  
5B10.  
Кусака  
141—06

5B11.  
(н. 2н).  
M. R. M



- Report bisannuel 1958—1959 du Bureau international des étalons physico-chimiques. «Ind. chim. belge», 1960, 25, № 7, 816 (франц.)
554. Единицы измерения, единые системы и размеры. László Antal. Mértékegységek, egységrendszer és dimenziók. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 7, 315—318 (венг.)
555. Элемент позитроний. Разумников А. Г. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1958, 47/61, 159—167. Автор рассматривает элемент позитроний с точки зрения высказанных им ранее взглядов (Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1948, 19/33; 1950, 20/34).
556. Функция  $\theta$ , обратная функции ошибок. Philip J. R. The function inverse  $\theta$ . «Austral. J. Phys.», 1960, 13, № 1, 13—20 (англ.)
557. Гигантские флуктуации в вырожденном ферми-газе. Kohn Walter, Nettel Stephen J. Giant fluctuations in a degenerate Fermi gas. «Phys. Rev. Letters», 1960, 5, № 1, 8—9 (англ.). В связи с работами Оверхаузера, показавшего, что ур-ния Хартри и Хартри—Фока в одномерном случае ферми-газа приводят к основному состоянию, в котором имеются гигантские флуктуации зарядовой или спиновой плотности, рассмотрена задача о характере распределения плотности в двух- (или трех-) мерном случае ферми-газа со слабым взаимодействием. Из рассмотрения соответствующих ур-ний Хартри сделан вывод, что результаты Оверхаузера применимы только к одномерному случаю. Применимость обычного представления о (почти) постоянной плотности в системе достаточно слабо взаимодействующих фермионов качественно подтверждается также выводами современных теорий строения ядра и электронной структуры металлов.
- Т. Ребане
558. Применение струи плазмы в исследованиях при высоких температурах. Katz Sidney, Latos Edwin J., Raisen Elliott. The plasma jet in high temperature research. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 4, 289—290 (англ.). Плазма, выходящая из сопла в виде языка пламени, состоит из ионизированных частиц стабилизирующей среды — аргона или азота. Для аргона начало ионизации соответствует т-ра 10 000°, при 20 000° начинается образование двухзарядных частиц, а при 30 000° весь газ состоит из двухзарядных частиц. Различные варианты аппаратуры дают возможность получать струю плазмы при т-рах 8000—50 000° с мощностью дуги 500—3000 кет, размером отверстия 0,1—75 мм и скоростью, в 20 раз превышающей скорость звука. Плазма может применяться для изучения свойств в-в при т-рах < 50 000° в контролируемых условиях. С помощью быстрого охлаждения продуктов р-ции можно изучать кинетику р-ций при т-рах < 50 000°. Другие применения: кристаллизация огнеупорных в-в из паровой фазы, покрытие предметов слоем окиси циркония путем конденсации из паров (аналогично металлизации), получение сплавов, разделение руд в парах, сварка изделий.
- К. К.
559. Диффузия в присутствии барьеров. Gupta H. C. Diffusion in the presence of barriers. «J. Math. and Phys.», 1960, 39, № 1, 58—63 (англ.)
5610. Применение двумерных методов в реологии. Кусаков М. М. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 4, 132—141.—Обзор. Библ. 26 назв.

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЯДЕР

Редактор А. Б. Алмазов

5611. Измерение сечений реакций  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$  и  $(n, 2n)$ . Depraz M. J., Legros G., Mlle, Salin M. R. Mesure des sections efficaces de quelques reacti-

ons  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ ,  $(n, 2n)$ . «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 377—379 (франц.; рез. англ.). Измерены следующие сечения р-ций при энергии нейтронов 14 Мэв (в мбарн):  $Al^{27}(n, p)Mg^{27}$   $59 \pm 6$ ,  $Al^{27}(n, \alpha)Na^{24}$   $116 \pm 2$ ,  $Fe^{56}(n, p)Mn^{56}$   $128 \pm 13$ ,  $Fe^{56}(n, 2n)Fe^{55}$   $7$ ,  $Cu^{65}(n, p)Ni^{65}$   $17 \pm 4$ ,  $Mg^{24}(n, p)Na^{24}$   $203 \pm 11$ ,  $Cu^{65}(n, 2n)Cu^{64}$   $869 \pm \pm 104$ .

5612. О схеме уровней  $Ta^{181}$ . Вартапетян Г. А., Худавердян А. Г. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 25—26 (рез. англ.). Методом  $\beta\gamma$ -совпадения показано, что нет  $\gamma$ -перехода 137 кэв между уровнями 619 и 482 кэв ( $T_{1/2} = 10^{-8}$  сек.). Обнаружены новые  $\gamma$ -переходы: 619, 480 и 345 кэв. Для уровня 619 кэв  $T_{1/2} < 10^{-9}$  сек.

5613. Среднее время жизни первого возбужденного уровня  $B^{10}$ . Gorodetzky S., Richert R., Manquenoille R., Knipper A. Vie moyenne du premier niveau excité de  $^{10}B$ . «Nucl. Phys.», 1960, 17, № 4, 684—685 (франц.; рез. англ.). Период полураспада ядра  $B^{10}$  в возбужденном состоянии 720 кэв равен  $(6,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  сек.

5614. Угловое распределение протонов в реакции  $C^{12}(dp)C^{13}$  при энергиях дейтронов 5—13 Мэв. Занка Н. И., Немец О. Ф., Церинев М. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 3—6 (рез. англ.). Измерены угловые распределения протонов, соответствующих основному состоянию  $C^{13}$ , для 5 энергий дейтронов в области 5—13 Мэв, а также протонов, соответствующих трем нижним возбужденным состояниям, при энергиях дейтронов 13,3 и 12,1 Мэв. Указанным состояниям приписаны значения спинов  $1/2^-$  или  $3/2^-$ ,  $1/2^+$ ,  $1/2^-$  или  $3/2^-$  и  $3/2^+$  или  $5/2^+$ . Показано, что с уменьшением энергии возрастает роль механизмов р-ций, отличных от срыва.

5615. Определение коэффициентов внутренней конверсии. Mukherjee Parash. Direct determination of internal conversion coefficients. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 794—796 (англ.). — Использован метод прямого определения коэф. внутренней конверсии по сравнению площадей под фотопиком и конверсионной линией. Определен коэф. внутренней конверсии для  $\gamma$ -лучей  $^{140}Ba$   $E_{\gamma}^{140}$ . Полученное значение  $\alpha_{K+L} = 4,99 \pm 0,25$  подтверждает правильность более ранних измерений ( $\alpha_{K+L} = 4,9 \pm 0,4$ ).

5616. К интерпретации высоких возбужденных уровней  $W^{182}$ . Пекер Л. К. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 369—371. — Указывается, что сохранение понятия о ротационных уровнях полезно при анализе высоких возбужденных уровней (1—2 Мэв). С этой точки зрения проведен анализ высоколежащих уровней  $W^{182}$ . Рассмотрена ротационная полоса с  $K = 2^-$ . Уровни со спинами 2-, 3-, 5- и 7- этой полосы хорошо описываются ф-лой, учитывающей сдвиг энергий во втором приближении теории возмущений.

5617. Образование  $Eu^{145}$  в реакции глубокого отщепления на Та. Башилов А. А., Ларконов О. В., Никитин М. К., Смирнов В. Б. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 788—790. — Изучалось образование  $Eu^{145}$  в р-ции глубокого отщепления на Та при облучении протонами с энергией 660 Мэв. После облучения из тантала химически выделялась фракция редких земель. Отдельные редкоземельные элементы разделялись хроматографически. Исследовался  $\gamma$ -спектр фракции  $Eu$  с помощью спектрометрического спектрометра с кристаллом  $NaJ$ . Помимо известных линий, принадлежащих  $Eu^{146}$ ,  $Eu^{147}$  и  $Eu^{149}$ , обнаружены  $\gamma$ -лучи с энергией 0,89; 1,66; 1,86 и 2,0 Мэв, интенсивность которых убывала с  $T_{1/2} = 5,5$  дней. Это излучение приписано распаду  $Eu^{145}$ .

5618. Спектр конверсионных электронов диспрозиевой фракции. Басина А. С., Громов К. Я., Джелепов Б. С. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 811—816. — Исследован спектр конверсионных электро-

дов диспрозиевой фракции. По периодам полураспада было идентифицировано излучение изотопов  $Dy^{152}$  (2,5 часа),  $Dy^{153}$  (~6 час.),  $Dy^{155}$  (8 час.) и  $Dy^{157}$  (10 час.). Обнаружены линии  $\gamma$ -переходов 227 и 271,4 кэв ( $Dy^{155}$ ) и 82 и 326 кэв ( $Dy^{157}$ ). Ряд конверсионных линий, интенсивность которых нарастала с периодом ~2,5 часа, а затем падала с периодом ~20 час., приписан распаду дочернего ядра  $Dy^{152}$  —  $Tb^{152}$ . На основании этих измерений и сравнения их с результатами других авторов предлагается схема распада  $Tb^{152} \rightarrow Gd^{152}$ . Схема указывает на существование возбужденных уровней 344, 615 и 1050 кэв в ядре  $Gd^{152}$ .

Ю. Гурьян

**5519. Возбужденные состояния  $Cs^{134}$ .** Мелиоранский А. С., Эстугли И. В., Калинин Л. Ф., Кулинов Б. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 38, № 3, 753—764 (реаб. англ.).—Изучались низколежащие возбужденные состояния нечетно-нечетного ядра  $Cs^{134}$  посредством измерения каскадного  $\gamma$ -излучения, возникающего при захвате тепловых нейтронов. Уточнены прежние данные об энергиях и интенсивностях  $\gamma$ -лучей из р-ции  $Cs^{133}(n, \gamma)Cs^{134}$ , выявлен ряд новых  $\gamma$ -линий и измерены совпадения между ними. Предлагается схема возбужденных уровней ядра  $Cs^{134}$  и переходов между ними. Обсуждаются характеристики приведенных в схеме уровней. Проводится сравнение возбужденных уровней предлагаемой схемы с уровнями соседних ядер.

Л. Новиков

**5520. Исследование уровней  $K^{41}$  при помощи реакции  $Ar^{40}(p, \gamma)K^{41}$ .** Вальтер А. К., Антуфьев Ю. П., Гончар В. Ю., Львов А. Н., Копанец Е. Г., Цытко С. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 891—894.—Функция возбуждения р-ции  $Ar^{40}(p, \gamma)K^{41}$  изучалась при энергиях протонов 1083—1130 кэв. Вместо известного ранее резонанса при  $E_p = 1100$  кэв обнаружено 4 резонанса при  $E_p = 1092$ ; 1107,5; 1114; 1125 кэв. В спектре при  $E_p = 1092$  кэв наблюдались  $\gamma$ -лучи с энергиями 8,9; 7,6; 7,3; 5,8; 1,59; 1,29; 0,98 и 0,6 Мэв, при  $E_p = 1107,5$  кэв —  $\gamma$ -лучи с энергиями 7,6; 7,3; 5,8; 4,5; 4,4; 1,59; 1,29; 0,98; 0,6 Мэв. Предложена схема возбужденных уровней  $K^{41}$ .

В. Гвоздев

**5521. Распад путем электронного захвата  $Tu^{168}$  и  $Tu^{169}$ .** Jacob K. P., Mihelich J. W., Harnatz B., Handley T. H. Electron capture decay of  $Tm^{168}$  and  $Tm^{169}$ . «Phys. Rev.», 1960, 117, № 4, 1102—1111 (англ.).—Исследован распад ядра  $Tu^{168}$  ( $T_{1/2} = 87$  дней) с переходом на уровни ядра  $Er^{168}$ . Установлены следующие уровни (в кэв) ядра  $Er^{168}$ : 79,8(2+); 264,3(4+); 548,9(6+); 822,4(2+); 897,0(3+); 996,2(4+); 1095,1(3-),  $T_{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-7}$  сек. и 1543,1(3-). Данные измерений электронов внутренней конверсии для  $Tu^{168}$  ( $T_{1/2} = 7,7$  часа) указывают на существование уровней ядра  $Er^{168}$  с энергиями 80,6(2+); 265,1(4+); 545,3(6+); 787,1(2+); 860,6(3+) и 957,2(4+) кэв, а также большое число более высоколежащих уровней. Предложены схемы уровней  $Er^{168}$  и  $Er^{169}$ . Уровни ядра  $Er^{168}$  с энергиями 822, 897 и 996 кэв и ядра  $Er^{169}$  с энергиями 787, 861 и 957 кэв могут, возможно, быть связаны с электрич. квадрупольными  $\gamma$ -колебаниями.

Р. Ф.

**5522. Влияние запрета по  $l$  на переход с энергией 82 кэв в ядре  $Cs^{133}$ .** Clikeman F. M., Stewart M. G. Influence of  $l$  forbiddenness on the 82-kev transition in  $Cs^{133}$ . «Phys. Rev.», 1960, 117, № 4, 1052—1055 (англ.).—Измерена угловая корреляция  $\gamma$ -лучей, испускаемых при каскадных переходах 356 и 82 кэв ядра  $Cs^{133}$ . Коэф. смеси  $E2$  и  $M1$  для перехода 82 кэв равен  $0,139 \pm 0,007$ . Обнаруженное увеличение времени жизни для перехода типа  $M1$  по сравнению с односторонней оценкой согласуется с предположением о конфигурациях  $d^{5/2}$  и  $g^{7/2}$  состояний с энергией 82 кэв и основного состояния соответственно, при которых переход типа  $M1$  оказывается запрещенным по  $l$ .

**5523. Изомерный переход в  $Pb^{205}$ .** Alburger David E. Isomeric transition in  $Pb^{205}$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 1076—1080 (англ.).—Изомерный переход (26 + 1) кэв в  $Pb^{205}$ , возникающий при распаде  $Bi^{205}$  путем электронного захвата, был идентифицирован по  $L$ -,  $M$ - и  $N$ -линиям спектра электронов внутренней конверсии, измеренного на  $\beta$ -спектрометре с промежуточным изображением. Не обнаружено совпадений  $M$ -,  $N$ -линий перехода 26 кэв с рентгеновскими  $\gamma$ -квантами  $K$ -захвата, но указанные линии находятся в совпадении с наиболее интенсивными  $\gamma$ -лучами 1 Мэв и с слабыми линиями ~0,7 и 0,3 Мэв. Мультипольность перехода 26 кэв определена как  $M2$  в предположении, что спин уровня 987,8 кэв равен  $9/2$ , а уровня 1013,8 кэв  $13/2$ .

**5524. Энергетические спектры протонов из  $(d, p)$  реакций на тяжелых ядрах.** Cohen B. L., Mead J. E., Price R. E., Quisenberry K. S., Martz C. Energy spectra of protons from  $(d, p)$  reactions in heavy elements. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 499—506 (англ.).—Рассматриваются энергетич. распределения протонов из  $(d, p)$ -р-ций на ядрах с  $Z > 30$ . Энергетич. распределения, измеренные при плохом разрешении, обнаруживают широкие максимумы, обусловленные основными ядерными оболочками, в соответствии с тем, что при  $(d, p)$ -реакциях срыва возбуждаются одночастичные состояния; в некоторых случаях видны максимумы, обязанные подоболочкам, в особенности в случае более тяжелых ядер. Положение максимумов не изменяется от элемента к элементу. Приводимые экспериментальные результаты и их интерпретация, даваемая авторами, находится в прямом противоречии с теорией Уилкинсона для гигантского резонанса  $\gamma$ -лучей. Энергетич. спектры для различных углов весьма сходны, что указывает на преслабление процесса срыва при всех углах. Поэтому отклонения от теории угловых распределений Баттлера при больших углах следует объяснить трудностями этой теории, а не появлением конкурирующих процессов.

И. Виханский

**5525. Уровни энергии ядра  $Na^{24}$ .** Hibdon Carl T. Nuclear energy levels of  $Na^{24}$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 2, 514—532 (англ.).—Данные о нейтронных сечениях в области энергий вплоть до 350 кэв указывают на  $s$ -волновых уровней и 46  $p$ -волновых уровней; остальные являются  $d$ - и  $f$ -волновыми уровнями. График зависимости числа уровней с энергией  $\leq E_n$  от энергии нейтрона  $E_n$  обнаруживает практически линейное распределение уровней. Найденное из приведенных данных усредненное по обоим значениям  $l$  значение силовой функции для  $l = 0$  равно 0,06, усредненное по всем значениям  $l$  для  $l = 1$  это значение равно 0,65; для более высоких значений  $l$  оно также велико по сравнению со значением силовой функции  $p$ -волны.

Р. Ф.

**5526. Угловая корреляция при распаде  $Eu^{152}$ .** Bhattacharjee S. K., Mitra S. K.  $\beta$ - $\gamma$  directional correlation in  $Eu^{152}$ . «Nuovo cimento», 1960, 18, № 1, 175—189 (англ.).—Измерена угловая корреляция при распаде  $Eu^{152}$  ( $T_{1/2} = 13$  лет) между  $\beta$ -частицами, испускаемыми при переходе 1483 кэв первого порядка запрета, и  $\gamma$ -лучами, испускаемыми при переходе типа  $E2$  с энергией 344 кэв, в зависимости от энергии  $\beta$ -частиц ( $E_\beta$ ) в области выше 950 кэв.

Р. Ф.

**5527. Квазиупругое рассеяние протонов с энергией 153 Мэв на протонах ядра  $C^{12}$  в  $p$ -состоянии.** Gooding T. J., Pugh H. G. Diffusion quasi-elasticities of protons of 153 MeV par des protons dans l'état  $p$  de  $^{12}C$ . «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 326—328 (франц.; реангл.).—Изучены энергетич. спектры и угловые распределения протонов из р-ции  $C^{12}(p, 2p)B^{11}$ . Углерод бомбардировался протонами с энергией 153 Мэв. В суммарных спектрах протонов обнаружены два основных пика с энергиями 137 и 119 Мэв, соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся

соответствующие протонам с энергией связи 16 и 34 Мэв и относящиеся



соответственно к  $p_{3/2}$  и  $s$ -состояниям. Детально изучены протоны, относящиеся к  $p$ -состояниям. Обнаружена сильная корреляция сечения с углом между направлениями вылета протонов. Результаты сравняются с теоретич. расчетами в борновском приближении с учетом распределения кол-ва движения сталкивающихся протонов. Подобраны параметры распределения для лучшего согласия с экспериментом. Г. П.

**5Б28. Изучение позитронных спектров нейтронодефицитных изотопов.** Бонч-Осмоловская Н. А., Железов Б. С., Крафт О. Е. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 283—287. — Изучены позитронные спектры нейтронодефицитных изотопов Lu, Tu, Er, Dy. Получены спектры с  $E$  (макс.) = 1110 и 1500 кэВ Lu<sup>167</sup>, 800 кэВ Lu<sup>167</sup> или Yb<sup>167</sup>; 2100 кэВ Tu<sup>166</sup>; 1050 и 400 кэВ Tu<sup>162</sup>; 3000 кэВ Ho<sup>158</sup> (?), 2700 и 1650 кэВ Tb<sup>154</sup> (?), 900 кэВ Dy<sup>155</sup>. Р. Ф.

**5Б29. Константы, характеризующие деление U<sup>235</sup>.** Саффорд Дж., Хэвенс У. «Атомн. техн. за рубежом», 1960, № 6, 31—38. — Систематизированы результаты многих измерений констант, характеризующих деление U<sup>235</sup> нейтронами с энергией 0,0253 эв полного сечения, сечения деления, сечения поглощения,  $\alpha$ ,  $\eta$  и  $\nu$ . Р. Ф.

**5Б30. Сечение деления Pu<sup>240</sup> нейтронами с энергией 0,04—4,0 Мэв.** Нестеров В. Г., Смиренкин Г. Н. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 1, 16—20. — Измерены энергетич. зависимость эффективного сечения деления Pu<sup>240</sup> быстрыми нейтронами с энергией  $E_n$  0,04—4,0 Мэв. Источником нейтронов служила р-ция T(p, n)He<sup>3</sup>. Сечение деления Pu<sup>240</sup> в области плато (1—4 Мэв) составляет ~1,6 барн и уменьшается вдвое при энергии нейтронов  $E_n = 0,7$  Мэв. Быстрое уменьшение сечения деления происходит с уменьшением  $E_n$  до 0,3 Мэв; при дальнейшем уменьшении  $E_n$  сечение падает более медленно и остается практически постоянным (~0,065 барн) при 0,04 <  $E_n$  < 0,15 Мэв. Обсуждаются корреляция нерегулярностей в ходе сечения деления с уровнями ядра Pu<sup>240</sup>, которые соответствуют каналам неупругого рассеяния. Р. Ф.

**5Б31. Переходный характер ядер радона.** Foucher Roger. Caracteres de transition des noyaux de radon. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 26, 4346—4348 (франц.). — У ядер TR в области  $A \sim 150$  и ядер Rn ( $A \sim 220$ ) энергия первого возбужденного уровня ( $E_2$ ) 2+ больше соответствующей  $E_2$  (макс.), рассчитанной Бором и Моттelsonом для вращательного спектра деформированных ядер. Момент инерции ядер Rn отличен от нуля, и его величину удастся связать с энергией первого уровня 2+. Эти ядра имеют переходный характер деформации (без осевой симметрии) и, по-видимому, могут быть описаны с помощью теории А. С. Давыдова. Переходный характер ядер Rn обнаруживается также существованием уровня низкой энергии, как в деформированных ядрах, в то время как у сферич. ядер первый уровень отрицательной четности будет 3-. В. Гвоздев

**5Б32. Получение короткоживущих изомеров при импульсной активации тепловыми нейтронами.** Alexander K. F., Bredel V. Erzeugung kurzlebiger Isomere durch Impulsaktivierung mit thermischen Neutronen. «Nucl. Phys.», 1960, 17, № 1, 153—162 (нем.; рез. англ.). — При помещении образца в модулированный нейтронный пучок оказалось возможным наблюдать короткоживущие изомерные состояния, получающиеся при захвате тепловых нейтронов. Спектр «задержанного»  $\gamma$ -излучения изучался сцинтилляционным спектрометром. Таким путем измерены энергии (кэВ) и периоды полураспада (мсек) следующих изомеров: Na<sup>24m</sup> ( $475 \pm 10$ ,  $20 \pm 1$ ); Ga<sup>m</sup> ( $99 \pm 5$ ,  $38 \pm 2$ ); In<sup>116m</sup> ( $160 \pm 8$ ,  $2460 \pm 80$ ); Ho<sup>166m</sup> ( $131 \pm 5$ ,  $0,214 \pm 0,010$ ). Новый изомер Ho<sup>166m</sup> имеет коэф.  $K$ -конверсии ~0,4; следовательно, изомерный переход, вероятно, типа E2. Р. Ф.

**5Б33. Полное нейтронное сечение B<sup>10</sup> для тепловых нейтронов.** Schmitt H. W., Block R. C. Total neutron cross section of B<sup>10</sup> in the thermal neutron energy range. «Nucl. Phys.», 1960, 17, № 1, 109—115 (англ.). — Проведено точное определение полного нейтронного сечения для B<sup>10</sup> в опытах по пропусканию с борсодержащими образцами, обогащенными B<sup>10</sup>. Найдено, что в области  $0,018 \leq E \leq 0,4$  эв полное сечение B<sup>10</sup> описывается кривой:  $\sigma_t(b) = (612 \pm 6) \cdot \sqrt{E}$ . Для нейтронов с энергией 0,0253 эв полное сечение B<sup>10</sup> равно  $3848 \pm 38$  барн. Р. Ф.

**5Б34.  $\gamma$ -Переходы низкой энергии с Eu<sup>153</sup>.** Moussa A., Monnand E. Transitions gamma de faible energie dans <sup>153</sup>Eu. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 463—464 (франц.; рез. англ.). — На магнитном спектрометре с двойной фокусировкой изучался спектр электронов внутренней конверсии при  $\beta$ -распаде Sm<sup>153</sup> → Eu<sup>153</sup>. Обнаружена L-линия перехода 19 кэВ между уровнями 103 и 84 кэВ, переход классифицирован как E2. Из анализа конверсионных L-линий определена смесь M1 + E2 в переходах 69 и 103 кэВ. Р. Ф.

**5Б35. Возбужденные состояния низкой энергии Te<sup>99</sup>.** Ravier J., Moussa A. Niveaux excités de faible energie du <sup>99</sup>Tc. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 463 (франц.; рез. англ.). — Спектры электронов внутренней и внешней конверсии  $\gamma$ -лучей низкой энергии, испускаемых при распаде Mo<sup>99</sup> → Te<sup>99</sup> изучались на магнитном спектрометре с двойной фокусировкой. Определены коэф. внутренней конверсии переходов 40 и 180 кэВ путем сравнения с переходом 140 кэВ, коэф. конверсии которого хорошо известен. Согласно отношениям  $K/L$  и значениям коэф. конверсии определена мультипольность этих переходов: M1 для 40 кэВ и E2 для 180 кэВ. Р. Ф.

**5Б36. Измерение линейной поляризации  $\gamma$ -излучения, возникающего в некоторых реакциях.** Endt P. M., Hooogenboom A. M., Suffert M. Mesure de la polarisation rectiligne des rayonnements gamma provenant de certaines reactions. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 432—434 (франц.; рез. англ.). — Измерена линейная поляризация  $\gamma$ -излучения, возникающего в результате р-ции ( $p, \gamma$ ) на Mg<sup>24</sup>, Si<sup>30</sup> и S<sup>32</sup>. В случае уровня 2,69 Мэв в Al<sup>25</sup> результаты измерений поляризации позволяют сделать вывод о малой величине коэф. смеси M1 + E2 для переходов на основной и первый возбужденный уровни. Измерения с мишенью Si<sup>30</sup> не позволяют сделать определенных выводов. В случае мишени S<sup>32</sup> однозначно определен спин уровня с энергией 2,85 Мэв Cl<sup>33</sup> (3/2). Г. Петров

**5Б37. Реакция Al<sup>27</sup>(n,  $\alpha$ )Na<sup>24</sup> при энергии нейтронов 15,2 Мэв.** Cevolani M., Petralia S., Righini B., Valdre U., Venturini G. Reazione <sup>27</sup>Al(n,  $\alpha$ )<sup>24</sup>Na indotta da neutroni di 15,2 MeV. «Nuovo cimento», 1960, 16, № 5, 950—957 (итал.; рез. англ.). — Измерены угловое и энергетич. распределения  $\alpha$ -частиц из р-ции Al<sup>27</sup>(n,  $\alpha$ )Na<sup>24</sup> при энергии нейтронов 15,2 Мэв. Угловое распределение оказалось анизотропным; энергетич. распределение указывает на большое число низкоэнергетич. частей. Р. Ф.

**5Б38. Резонансное рассеяние и поглощение фотонов тормозного излучения.** Bussière de Nercy A., Langevin M. Diffusion et absorption résonnante des photons de freinage. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 293—295 (франц.; рез. англ.). — Используя тормозное излучение бетатрона, авторы наблюдали резонансное рассеяние и поглощение  $\gamma$ -квантов ядрами C<sup>12</sup> (уровень 15,1 Мэв) и Mg<sup>24</sup> (уровень 10,5 Мэв). Измерено эффективное сечение резонансного рассеяния и его угловое распределение, откуда, в частности, найдено, что  $\gamma$ -переход 10,5 Мэв в Mg<sup>24</sup> является дипольным. Полная ширина 10,5 Мэв уровня в Mg<sup>24</sup> равна  $150 \pm 40$  эв, а радиационная ширина перехода с этого уровня в основное состояние  $110 \pm 30$  эв. Н. Делягин

**5Б39.** Конкурирующие процессы деления и скалывания при бомбардировке Th протонами с энергией 155 Мэв. Lefort M., Simonoff G., Tarrago X. Competition fission-spallation dans les cibles de thorium bombardees par protons de 155 MeV. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 338—342 (франц.; рез. англ.).—Определены абс. сечения образования изотопов Th и Ac при бомбардировке Th<sup>232</sup> протонами с энергией 155 Мэв. Полученные изотопы выделялись хим. путем, после чего образцы исследовались на  $\alpha$ -распад, электронный захват и  $\beta$ -распад. Найденные сечения сравниваются с теоретич. значениями, вычисленными по теории Сербера с учетом конкуренции между процессами испарения и деления. Согласно удовлетворительное.

**5Б40.** Эффективные сечения образования ядер Po<sup>208</sup>, Po<sup>209</sup> и Po<sup>210</sup> при бомбардировке Bi<sup>209</sup> протонами с энергией 155 Мэв. Deutsch Claude, Leford Marc. Sections efficaces de <sup>208</sup>Po, <sup>209</sup>Po et <sup>210</sup>Po produits lors du bombardement du <sup>209</sup>Bi par des protons de 155 MeV. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 22, 3624—3625 (франц.).—Полученные при облучении Bi<sup>209</sup> протонами с энергией 155 Мэв (р-ция типа (p, xn)) изотопы Po выделялись хим. путем, после чего производилось измерение  $\alpha$ -активности с помощью ионизационной камеры и амплитудного анализатора. Полученные значения в сдвиге равны (в скобках — число испущенных нейтронов): Po<sup>209</sup> < 2 (1), Po<sup>208</sup> 18,3  $\pm$  1 (2), Po<sup>206</sup> 46  $\pm$  1 (4).

**5Б41.** Измерение времени жизни первых возбужденных состояний Mg<sup>25</sup> и Al<sup>25</sup>. Ferguson A. T. G., Grace M. A., Newton J. O. Lifetime measurements on the first excited states of Mg<sup>25</sup> and Al<sup>25</sup>. «Nucl. Phys.», 1960, 17, № 1, 1—8 (англ.).—Измерены времена жизни первых возбужденных состояний ядер Mg<sup>25</sup> и Al<sup>25</sup> с использованием как  $\gamma$ - $\gamma$ совпадений, так и метода пульсирующего пучка. Получены значения:  $\tau$  (Mg<sup>25</sup>) = 3,5  $\pm$  0,2  $\cdot 10^{-9}$ ,  $\tau$  (Al<sup>25</sup>) = 1,8  $\pm$  0,3  $\cdot 10^{-9}$ . Между приведенными вероятностями этих переходов получено различие, которое связано с тем фактом, что в одном случае имеет место нечетный протонный переход, а в другом — нечетный нейтронный переход.

**5Б42.** Уровни Bi<sup>210</sup>, возбужденные в реакции Bi<sup>209</sup>(d, p)Bi<sup>210</sup>. Holm G. B., Burwell J. R., Miller D. W. Levels in Bi<sup>210</sup> from the Bi<sup>209</sup>(d, p) reaction. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1247—1256 (англ.).—Коллимированный и сфокусированный пучок дейтронов 11 Мэв направлялся на Bi-мишень. Угловое распределение протонов измерялось для 12 значений углов в области 28°—142°. Градуировка при определении энергии р-ции Q проводилась с использованием известной р-ции Be<sup>9</sup>(d, p)Be<sup>10</sup>. Обнаружена неизвестная ранее группа протонов с Q = 2,35  $\pm$  0,03 Мэв, соответствующая состоянию с протонно-нейтронной конфигурацией h<sub>9/2</sub>g<sub>7/2</sub>. Найденные следующие группы возбужденных состояний со средними энергиями возбуждения: 0,41; 0,88 и 1,4; 2,02; 2,56; 2,81; 3,15 и 4,03 Мэв, в которых состоянием нейтрона приписываются значения: g<sub>9/2</sub>, i<sub>11/2</sub>, d<sub>5/2</sub>, s<sub>1/2</sub>, g<sub>7/2</sub>, d<sub>3/2</sub> и h<sub>1/2</sub>.

**5Б43.** Исследование  $\beta$ -излучения Nb<sup>95</sup> и Ce<sup>144</sup> методом поглощения в воздухе. Цветаева Н. Е., Розенфельд Л. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 38, № 2, 641—643.—Методом поглощения в воздухе (РЖФиз, 1960, № 7, 16175) измерялись энергии  $\beta$ -лучей Nb<sup>95</sup> и Ce<sup>144</sup>. Энергия  $\beta$ -лучей Nb<sup>95</sup> равна 0,166  $\pm$  0,004 Мэв. У Ce<sup>144</sup>, кроме группы  $\beta$ -лучей с энергией 0,3 Мэв, найдена еще одна группа с энергией 0,168  $\pm$  0,032 (—0,020) Мэв интенсивностью 40  $\pm$  12%.

**5Б44.** Границы  $\beta$ -стабильности и периоды  $\beta$ -распада. Колесников Н. Н., Колесникова М. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 2, 48—56.—Анализируются полные периоды  $\beta$ -распада в

области 40 < A < 90. С помощью ф-лы для вероятности  $\beta$ -распада и обобщенной ф-лы для масс ядер показано, что в пределах области заполнения одной и той же нейтронной и одной и той же протонной оболочкой период полураспада для  $\beta^-$ - и  $\beta^+$ -распадов определяется лишь расстоянием от соответствующей границы энергетич. стабильности. Полученные ф-лы сравниваются с эксперим. данными. Строятся карты времени жизни и обсуждается возможность оценки времени жизни неизвестных ядер.

**5Б45.** Средняя энергия электронов при  $\beta$ -распаде. James M. F., Steel B. G., Story J. S. Average electron energy in beta decay. (Atomic Energy Res. Estab., 1960, № M640, 19 pp., ill. (англ.).—Дана таблица отношений средней кинетич. энергии к максимальной энергии электронов, испускаемых при  $\beta$ -переходах разрешенных и запрещенных, 1-го и 2-го порядка для Z = 2, 10, 20, ..., 90 (Z — атомный номер дочернего ядра), в области энергий 0,2—7 Мэв. Таблицы могут быть использованы при расчете тепловой мощности продуктов деления.

**5Б46.**  $\gamma$ -спектр W<sup>187</sup>. Дзельцов Б. С., Румянцев В. Л., Хольнов Ю. В., Щукин Г. Е. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 311—312.—Исследовалось  $\gamma$ -излучение W<sup>187</sup>. Определены энергии (в кэв) и относительные интенсивности (в скобках)  $\gamma$ -лучей: 488 (100), 558 (22,5), 622 (31,2), 691 (119), 778 (22,2), 864 (1,4) и 891 (1,4).

**5Б47.** Интенсивности  $\gamma$ -лучей активного осадка. Emery Guy T., Kane Walter R. Gamma-ray intensities in the thorium active deposit. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 755—762 (англ.).—Измерены энергии и относительные интенсивности 25  $\gamma$ -лучей активного осадка радиотория путем измерения спектра фотоэлектронов, выбиваемых  $\gamma$ -квантами из платиновой или ториевой фольги. Сопоставление полученных данных с результатами измерений спектров электронов внутренней конверсии, опубликованными в различных работах, позволило вычислить коэф. внутренней конверсии и определить мультипольности некоторых  $\beta$ -переходов. Интенсивности  $\gamma$ -лучей были использованы для определения интенсивностей ветвей  $\beta$ -переходов Bi<sup>212</sup>  $\rightarrow$  Po<sup>212</sup> и Tl<sup>208</sup>  $\rightarrow$  Pb<sup>208</sup>. В Po<sup>212</sup> найден переход E<sub>0</sub> с энергией 1800 кэв. Посредством сравнения интенсивностей  $\gamma$ -лучей с известными интенсивностями длиннопребывающих  $\alpha$ -частиц Po<sup>212</sup> оценены вероятности  $\gamma$ -переходов в этом ядре. Приводятся схемы возбужденных состояний Po<sup>212</sup> и Pb<sup>208</sup>.

**5Б48.** Изучение  $\gamma$ -спектров короткоживущих изотопов с массовым числом N = 80. Ythier C., Lieshout R. van. Etude du spectre gamma d'émetteurs de courte periode de nombre de masse voisin de 80. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 470—472 (франц.; рез. англ.).—На сцинтилляционном спектрометре измерены спектры  $\gamma$ -лучей, испускаемых Si<sup>68</sup> (32 сек.), As<sup>67</sup> (52 мин.), Se<sup>81m</sup> (61,5 мин.) (в равновесии с 18,2-минутным Se<sup>81</sup>), Se<sup>83</sup> (25 мин.) и Br<sup>83</sup> (2,3 час.). Обнаружены новые  $\gamma$ -лучи и получены данные о новых  $\gamma$ -распадах. Установлено: распад Si<sup>68</sup> осуществляется на уровень 2,32 Мэв Zn<sup>68</sup>, но возможно возбуждение и более высоких уровней; схема уровней Br<sup>83</sup> существенно сложнее, чем предполагалось до сих пор; при распаде Br<sup>83</sup> происходит возбуждение уровня 566 кэв Kr<sup>83</sup>. В Br<sup>83</sup> обнаружен уровень 2,71 Мэв, свойства которого указывают на коллективное окупольное возбуждение.

**5Б49.** Резонансное поглощение  $\gamma$ -излучения Ho<sup>163</sup> и Os<sup>193</sup> ядрами без отдачи. Bussiere de Nercy Langevin M., Spighele M. Absorption resonante du rayonnement  $\gamma$  sans recul du noyau de <sup>163</sup>Ho et <sup>193</sup>Os. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 288—290 (франц.; рез. англ.).—См. РЖФиз, 1960, № 11, 29065.

5Б50. Ежегодный обзор ядерных исследований. Том 9. Annual review of nuclear science. Vol. 9. Eds. Segre Emilio, Schiff Leonard I. Palo Alto. Calif., Annual Revs., Inc., 1959, viii, 625 pp., ill. (англ.).—Содержание: ядерное фоторасщепление; соотношение между взаимодействием и рассеянием  $\pi$ -мезонов ядрами; странные частицы; экспериментальное уточнение законов  $\beta$ -распада; ядерные  $r$ -ции при высоких энергиях; химия технеция и астата; экстракция  $r$ -ров в радиохим. разделении; ядерное деление; электронные ассоциации при ядерных исследованиях; высокотемпературное исследование плазмы и управляемое деление; реакторы на быстрых нейтронах; экономика ядерной энергии; радиобиология позвоночных (эмбриология); биохим. действие ионизирующего излучения; радиобиология клетки.

И. М. 5Б51. Изобарные ядра с массовым числом  $A = 74$ . Д. Железов Б. С. М.—Л., АН СССР, 1959, 39 стр., илл., 1 р. 85 к.

5Б52. Изобарные ядра с массовым числом  $A = 10$ . Д. Железов Б. С., Жуковский Н. Н. М.—Л., АН СССР, 1960, 72 стр., илл., 4 р. 20 к.

См. также: Ядерная аппаратура 5Б42, 5Б43. Радиоактивные изотопы 5Б409—5Б419, 5Б421

## АТОМ

Редактор Н. М. Яшин

5Б53. Энергия второго порядка теории возмущений для двухэлектронного атома. Scherr Charles W. Second-order perturbation energy of the two-electron atom. *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, № 1, 317—318 (англ.).—Автор вычисляет непосредственно величину  $E_2 = \sum_{i \neq 0} H_{0i}^2 / (E_0 - E_i)$ , учитывая только состояния с двойной связью, ионизированные состояния с  $l = 0$  и 1, дважды ионизированные состояния с  $l = 0$ . Суммарная энергия  $E_2 = 0,1439234$ . Расчеты вариационным методом в теории возмущений дают 0,1576575. А. З.

5Б54. Энергия корреляции электронов в 3- и 4-электронных атомах. Linderberg Jan, Shull Harrison. Electronic correlation energy in 3- and 4-electron atoms. *J. Molec. Spectrosc.*, 1960, 5, № 1, 1—16 (англ.).—Исследована зависимость энергии корреляции ( $E(\text{корр.})$ ) электронов в  $K$ - и  $L$ -слоях атомов от заряда ядра  $Z$  и от главного квантового числа.  $E(\text{корр.})$  для  $K$ -слоя 3- и 4-электронных атомов рассчитана с простыми аналитич. функциями Слейтера методом суперпозиции конфигураций  $1s^2s$  и  $2s2p^2$  (или соответственно  $1s^2s^2$  и  $2s^22p^2$ ). Результаты для атомов с  $3 \leq Z \leq 10$  показывают, что  $E(\text{корр.})$  для  $K$ -слоя 3- и 4-электронных атомов почти не зависит от  $Z$  (как и для двухэлектронных атомов и ионов), причем полная  $E(\text{корр.})$  распадается на энергию угловой и радиальной корреляции, так же как и в гелиподобных атомах. Аналогичный анализ  $E(\text{корр.})$  для  $L$ -слоя атома Ве показывает, что она почти целиком состоит из энергии угловой корреляции.  $E(\text{корр.})$  между  $K$ - и  $L$ -слоями оказалась пренебрежимо малой. В то же время в отличие от  $E(\text{корр.})$   $K$ -слоя  $E(\text{корр.})$   $L$ -слоя является почти линейной функцией  $Z$ . С целью выяснения причины различного поведения  $E(\text{корр.})$   $K$ - и  $L$ -слоев развита теория возмущений (разложение по обратным степеням  $Z$ ) и показано, что различие в поведении  $E(\text{корр.})$  обусловлено вырождением энергий конфигураций  $1s^2s^2(^1S)$  и  $1s^22p^2(^1S)$  в пределе  $Z \rightarrow \infty$ . Т. Ребане

5Б55. Вероятности переходов для запрещенных линий Ne IV. Garstang R. H. Transition probabilities for forbidden lines of Ne IV. *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.*, 1960, 120, № 3, 200—203 (англ.).—Вы-

числяются вероятности переходов между уровнями конфигурации  $2p^3 \perp$  Ne IV. Спин-орбитальный параметр  $\xi$  оценен интерполяцией  $\xi^{1/4}$  между Ne III—Ne IV, Na IV—Fe IV, Mg V—O III; спин-спиновый параметр  $\eta$  интерполяцией  $\eta^{1/4}$ . Эта величина оценена также по методу самосогласованного поля. Вычислены расщепления термов  $PS$ ,  $PD$ ,  $DS$ . Квадрупольный интеграл  $s_q$  оценен интерполяцией величины  $s_q^{-1/2}$  для конфигураций  $2p^2$  и  $2p^4$ , а также оценен по методу самосогласованного поля. Вероятности переходов вычислены по ф-лам Шортли. Произведено сравнение полученных результатов с эксперим. данными. Полученные вероятности переходов исследуются на чувствительность к величинам использованных параметров. Она замечена лишь для квадрупольной части переходов  $^2P_{3/2} - ^4S_{3/2}$  и  $^2P_{1/2} - ^4S_{3/2}$  относительно  $\eta$ , однако в этих двух случаях магнитные переходы преобладают. Относительные интенсивности компонент мультиплета  $2p - ^2D$  в пределах ошибок совпадают с эксперим. значениями. А. Зимин

5Б56. Основное состояние иона  $\text{Ge}^{2+}$ . Гурчумелия А. Д. «Сакартвелос политехникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1958 (1959), № 1 (62), 157—167 (рез. груз.).—Исследуется основное состояние  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$   $\text{Ge}^{2+}$  методом самосогласованного поля Хартри—Фока в приближении Слейтера (усредненная обменная энергия взаимодействия электронов). Ур-ние Хартри—Фока решается методом последовательных приближений. В качестве исходных взяты функции, полученные с помощью функций Хартри. Наибольшее отклонение от эксперим. значений энергии оптич. термина 8%, для рентгеновского термина (для уровня  $3p$ )  $\sim 15\%$ . Максим. отклонение от результатов Хартри  $\sim 19\%$ . Радиальные волновые функции различаются от 1 до 11%. Экстремумы слегка смещены к ядру (по сравнению с результатами Хартри). Вычислены также величины: 1) внутреннее диамагнитное поле  $eH/(3mc^2)U(0)$  с  $U(0) = 144,7$  ат. ед., 2) ионный радиус (по Паулингу), равный 1,00 А (по Хартри 1,11 А), 3) диамагнитная восприимчивость  $\chi = -17,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3$  и поляризуемость  $\alpha = 1,00 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . А. Зимин

5Б57. Отношение интенсивностей компонент триплетов гелия ( $1s2p^3P_{2,1,0} - 1s4s^3S_1$ )  $\lambda 4713$  А и ( $1s2p^3P_{2,1,0} - 1s4d^3D_{3,2,1}$ )  $\lambda 4472$  А при различных условиях возбуждения. Kunis Maria D., Séguier Jacques. Rapports des intensités des composantes des triplets ( $1s2p^3P_{2,1,0} - 1s4s^3S_1$ )  $\lambda 4713$  А et ( $1s2p^3P_{2,1,0} - 1s4d^3D_{3,2,1}$ )  $\lambda 4472$  А de l'hélium dans différentes conditions d'excitation du spectre. *J. phys. et radium*, 1960, 21, № 6, 527—531 (франц.; рез. англ.).—Исследовано отношение интенсивностей компонент двух триплетов He при различных условиях возбуждения. В качестве источника света применялся полый катод, охлаждаемый жидким азотом или водой, и трубка Гейслера, охлаждаемая жидким азотом. Приводятся кривые зависимости отношения интенсивностей компонент исследуемых триплетов от силы тока и давления в источниках света. Поведение полученных кривых объясняется изменением реабсорбции компонент триплетов при изменении условий возбуждения. Для исключения влияния самопоглощения применялась разрядная трубка, наполненная смесью Ne с He. Найдено, что отношения суммы интенсивностей двух близких компонент триплетов 4713 и 4472 А к третьей компоненте соответственно равны  $7,5 \pm 0,1$  и  $7,7 \pm 0,1$  в отличие от теоретич. значения 8,0. Ю. Д.

5Б58. К теории и расчетам столкновений медленных электронов с атомами. Каменецкий В. Д. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 111—113.—Автор предлагает метод пробных функций для решения задач о соударении медленных частиц. Указаны способы определения параметров пробных функций. Были выполнены расчеты  $S$ —сечения упругого рас-



сеяния медленных электронов на атомах водорода, S-, P-, D-, F-сечения рассеяния на атомах Ca и Hg, возбуждение 2S-уровня атома H электронным ударом, триплетное рассеяние нейтронов на протонах. Во всех случаях получено хорошее согласие с экспериментом и более точными расчетами, а также устойчивость решения относительно пробных функций. Метод может быть использован при решении квантовомеханич. задач дискретного спектра. Это подтверждено расчетами волновых функций и энергии атомов H, He, гелиподобных ионов и дейтрона.

А. Зимин  
5Б59. Тормозная способность атомов. Dalgarno A. The stopping powers of atoms. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 3, 422—424 (англ.). — Автор предлагает простой метод вычисления тормозной способности атомов  $\ln I = \sum_n f_n \ln (E_0 - E_n) / \sum_n f_n$ . Введя в рассмотрение

сумму  $S(k) = \sum_n f_n (E_0 - E_n)^k$ , которая связана с  $\ln I$  соотношением  $\ln I = [d \ln S(k) / dk]_{k=0}$ , и, записав ее в виде  $S(k) = \{a + bk + ck^2 + d \ln(2.5 - k)\}^2 S(0)$  ( $S(k)$ , логарифмически расходится при  $k \rightarrow 2.5$ ), автор получает  $I = (a + d \ln 2.5)$  ридберг. Постоянные  $a$  и  $d$  вычисляются по частным значениям  $S(k)$ , которые связаны с физ. величинами, напр.,  $S(-2) = \alpha/4$ , где  $\alpha$  — поляризуемость атома (в ед.  $a_0^3$ ),  $S(-1) = 1/2 < \sum_i \vec{r}_i^2 >$ .

$S(2) = 16\pi Z/3\sum_i < \delta(\vec{r}_i) >$  и т. д. Метод приведен к H<sub>2</sub>, He, Li и Be.

А. Зимин  
5Б60. Верхние границы длины рассеяния электронов на атомах водорода. Rosenberg Leonard, Spruch Larry, O'Malley Thomas F. Upper bounds on electron-atomic hydrogen scattering lengths. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 1, 164—170 (англ.). — Приведены расчеты для рассеяния электронов на атомах H. При этом предполагалось, что только синглетное состояние имеет связанное (и только одно) состояние. Получены следующие оценки для амплитуд триплетного и синглетного рассеяния:  $A_T \leq 1.91 a_0$ ,  $A_S \leq 6.23 a_0$  ( $a_0$  — боровский радиус). Вычисленные ранее вариационным методом амплитуды рассеяния оказались завышенными ( $A_T \approx 2.33 a_0$ ,  $A_S \approx 7.02 a_0$ ). Используемая авторами пробная функция дает для синглета  $r_{0s} = 2.7 a_0$ .

А. Зимин  
5Б61. Экспериментальное определение эффективных сечений возбуждения линий гелия серии 2S — nP электронным ударом. Яхонтова В. Е. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 960—963. — Определены эффективные сечения возбуждения линий He 5016 Å (2S — 3P) и 3965 Å (2S — 4P) электронным ударом. Рассмотрен вопрос о влиянии на результаты измерений поглощения резонансного излучения 1S — nP. Приводится ф-ла зависимости интенсивности исследуемых линий от давления в предположении, что резонансное излучение полностью поглощается в разрядной трубке. Получены следующие значения эффективных сечений возбуждения (энергия электронов 100 эв):  $\lambda = 3965$  Å  $Q_{ik} = 1.5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>,  $\lambda = 5016$  Å  $Q_{ik} = 3.5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Ю. Донцов

5Б62. Резонансная перезарядка положительных ионов щелочных металлов. Чукасеи Д. В., Николейшвили У. Д., Гулдамашвили А. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 970—974. — Измерены абс. значения сечений резонансной перезарядки ионов K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup>. Разработана новая методика, при которой в качестве мишени используется мол. пучок соответствующего в-ва. Интенсивность пучка-мишени измеряется методом взвешивания. Подробно описана эксперим. установка. Предлагаемая методика позволяет измерять также сечение обдирки. Приводятся эксперим. кривые зависимости сечений резонансной перезарядки в интервале энергий ионов 5—30 кэв.

Ю. Донцов

5Б63. Обмен зарядами между атомами и ионами аргона. Karmohapatro S. B. Charge exchange between argon ions and atoms. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 3, 416—419 (англ.). — Сечение процесса  $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+ + \Delta E$  вычисляется по одноэлектронной модели атома (в качестве волновых функций взяты функции Слейтера и функции Лоудина для Ar), причем относительное движение рассматривается классически. Вычисления выполнены для переходов между состояниями  $2P_{3/2}$  и  $2P_{1/2}$  в симметричном ( $\Delta E = 0$ ) и несимметричном случаях. Хорошее совпадение с экспериментом дают несимметричные переходы (с эксперим. значением  $\Delta E = 0.18$  эв) почти во всем рассматриваемом интервале энергий (25—900 эв), за исключением малых энергий. Автор делает вывод, что имеют место оба процесса.

А. Зимин  
5Б64. Ионизация Cu, Ag и Au электронным ударом. Blais Narmand C., Mann Joseph B. Ionization of Cu, Ag, and Au by electron impact. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 100—105 (англ.). — Исследованы относительные вероятности ионизации электронным ударом для Cu, Ag и Au. Приблизительно монохроматич. электронный пучок получался с помощью метода задерживающего потенциала. Приводятся кривые относительных вероятностей образования ионов Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup> и Au<sup>2+</sup>. Вблизи порогов ионизации наблюдаются относительно узкие максимумы на полученных кривых. Эти максимумы связываются с определенными группами возбужденных уровней нейтр. атомов, которые подвержены автоионизации. Изломы на кривой вероятности ионизации Au<sup>+</sup> указывают на наличие возбужденных уровней Au<sup>2+</sup>. Однако идентифицировать их оказалось невозможным. Ю. Донцов

5Б65. Исправление авторов к статье «Основное состояние водорода по методу Ридберга — Клейна — Риеа». Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G., Lippincott E. R. «Ground state of hydrogen by the Rydberg — Klein — Rees method», Errata. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 1, 83 (англ.). — См. РЖХим, 1959, № 23, 80972.

См. также: Расчет многоэлектронных систем 5Б73. Изотопия 5Б18. Ат. спектры 5Б395

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Редакторы В. Т. Алексанян, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане

5Б66. Математические проблемы полного квантовомеханического предсказания химических явлений. Boys S. F., Cook G. B. Mathematical problems in the complete quantum predictions of chemical phenomena. «Revs Mod. Phys.», 1960, 32, № 2, 285—295 (англ.). — В весьма общем виде рассмотрена формальная схема расчета электронных состояний молекул методом МО ЛКАО (включая самосогласование и взаимодействие конфигураций). Исследованы возможности программирования вычислений для электронно-счетных машин. С этой точки зрения вся задача разбита на этапы: вычисление мол. интегралов, построение ур-ний самосогласованного поля, расчет матрицы проектирования, расчет собственных значений и т. д. Отдельно для каждого этапа оценены затраты времени на программирование и затраты машинного времени. Е. Никитин  
5Б67. Современное состояние расчетов молекул. Coulson C. A. Present state of molecular structure calculations. «Revs Mod. Phys.», 1960, 32, № 2, 170—177 (англ.). — Речь на закрытии конференции по мол. квантовой механике (Университет Колорадо, Баддер, 21—27 июня 1959). Дан обзор основных успехов квантовой химии за последние годы, к которым отнесены:

разработка теории электроноколебательного взаимодействия в молекулах; создание теории спиновой плотности в ионах и радикалах (особенно — выяснение возможности отрицательной спиновой плотности); теория магнитного экранирования ядер; теория поля лигандов для комплексных соединений. Отмечена желательность точного расчета систем с небольшим числом электронов  $N$  (условно  $N \leq 6$ ) и необходимость привлечения эмпирич. способов рассматривания систем с большим числом электронов ( $N > 20$ ). Для указанных 2 способов рассмотрения предложены условные названия: расчеты «ab initio» и расчеты «a posteriori». В области расчетов атомов и небольших молекул в последние годы отмечены следующие основные успехи: уточнение методов расчета многоцентровых интегралов; достижение высокой точности при расчетах систем с 2–3 электронами; введение различных пространственных функций для различных ориентаций спинов, существенно улучшающее значения энергии и в особенности спиновой плотности; развитие теории взаимодействия конфигураций и формализма матрицы плотности; метод «атомов в молекулах». Сформулированы главные (по мнению авторов) направления развития квантовой химии в ближайшем будущем: расчеты различных тонких и сверхтонких взаимодействий; расчеты высших возбужденных состояний; развитие методов учета корреляции электронов; расчеты взаимодействия атомов и молекул (в том числе стерич. отталкивания и барьеров внутреннего вращения); приложение квантовой химии к биологич. проблемам.

**5668. Метод полулокализованных молекулярных орбит и огнибачный семейств парабол в молекуле  $H_2$ .** Лежава Э. А. «Сакартвелос политехникури институт. Промеби. Тр. Груз. политехн. ин-та», 1958 (1959), № 1 (62), 143–147 (рез. груз.). — На основе ранее изложенного метода (РЖХим, 1956, № 13, 38637) рассчитана молекула  $H_2$ . Получена потенциальная кривая основного состояния  $^1\Sigma$ , обладающая максимумом. Найдено пересечение кривых  $^1\Sigma$  и  $^3\Sigma$  при  $R = 1,68$  А. Энергия точки пересечения на 0,762 эв выше порога диссоциации.

**5669. Нестационарное одномерное уравнение Шредингера.** Никитин Л. П. Нестационарные одномерные уравнения. Шредингера. «Укр. фіз. ж.», 1960, 5, № 3, 413–415 (укр.). — Решено одномерное нестационарное уравнение Шредингера, описывающее туннельное прохождение частицы под прямоугольным потенциальным барьером, высота которого во времени периодически меняется около среднего значения  $V_1$  с амплитудой  $V_2$  и частотой  $\omega$ . Исследован случай, когда  $V_2$  и  $\omega$  являются величинами первого порядка.

**5670. Периодические основные состояния и проблема многих тел.** Gross Eugene P. Periodic ground states and the manybody problem. «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 12, 599–601 (англ.). — Указывается, что спектр элементарных возбуждений системы взаимодействующих частиц вблизи основного состояния может отвечать не только пространственно-однородному распределению частиц (что в представлении вторичного квантования соответствует плоским волнам как функциям отдельных частиц), но и периодич. колебаниям плотности распределения частиц (одночастичные функции с периодич. плотностью вероятности). Периодичность возникает в результате дальнедействующих сил и может быть описана в рамках линеаризованного уравнения для одночастичной матрицы плотности. Следующее приближение — включение двухчастичной матрицы плотности — учитывает уже эффект близких столкновений. Подобный метод последовательных приближений позволяет уже в рамках метода самосогласованного поля получить выводы о существовании щелей в спектрах элементарных возбуждений.

Е. Никитин

**5671. Расчеты ионного характера и гибридизации из дипольных моментов  $AsF_3$  и  $AsCl_3$ .** Sobhanadri J. Calculations on ionic character and hybridization from dipole moments for  $AsF_3$  and  $AsCl_3$ . «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 2, 267–272 (англ.). — Проведены расчеты молекул  $AsF_3$  и  $AsCl_3$  по методу МО ЛКАО с применением функций Слейтера. Показано, что несвязывающие электроны оказывают значительное влияние на величину дипольного момента  $\mu$  в этих молекулах. Это влияние сильно зависит от степени гибридизации связывающих орбит и слабо зависит от их ионного характера. Для  $AsF_3$  экспери. значение  $\mu = 2,815$  D достигается при 14%-ной  $s$ -гибридизации связывающих АО As (из постоянной квадрупольной связи найдена степень  $s$ -гибридизации 15%, а из значения валентного угла 17%). Ионный характер связи As—F оценен в 70%. Степень  $s$ -гибридизации связывающих АО в  $AsCl_3$  оценена в 8% (из постоянной квадрупольной связи 10%, а из значения валентного угла 12–13%). Ионный характер связи As—Cl  $\sim 28\%$ .

Г. Карцев

**5672. Возможная структура  $\mu$ -пероксокомплексов кобальта.** Vleck A. A. A possible structure of  $\mu$ -peroxocomplexes of cobalt. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1137–1143 (англ.). — В рамках метода МО теоретически рассмотрено строение группировки  $(Co-O_2-Co)^{5+}$ . Если ось O—O расположена параллельно линии  $Co \cdots Co$ , то это препятствует образованию второго мостика, напр.  $NH_2$  (имеющегося в комплексах  $[(NH_3)_5Co]^{2+}$ ,  $O_2Co(NH_3)_4^{4+}$ ), и поэтому более вероятно расположение группы O—O перпендикулярно линии  $Co \cdots Co$ , причем осуществляется взаимодействие атомов Co между собой и с группой O—O как целым (аналогично взаимодействию Pt с молекулой этилена). При указанном строении комплекс  $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$  имеет симметрию  $D_{2h}$  и 12 связей, образованных атомами Co, относятся к типам  $R(\sigma)_{Co} = 4A_{1g} + B_{1g} + B_{1u} + 4B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$ , а две  $\sigma$ -связи, образуемые группой  $O_2$ , преобразуются как  $R(\sigma)_{O_2} = A_{1g} + B_{2u}$ . Связывающие орбиты  $O_2$  из  $p_x$  и  $p_z$ -орбит атомов O взаимодействуют с гибридами из  $d_{xy}$ ,  $p_y$  и  $s$ -орбит Co. Остальные орбиты Co  $R_{Co} = A_{1u} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g} + B_{3u}$  используются для образования  $\pi$ - и  $\delta$ -связей, причем орбиты типа  $A_{1u}$  и  $B_{1g}$  не имеют аналогов среди орбит  $O_2$  и локализованы у Co, а орбиты типов  $B_{1u} - B_{3u}$  имеют такие аналоги, составленные соответственно из  $p_z$ ,  $p_x$  и  $p_y$ -орбит атомов O. Оценены интегралы перекрывания для взаимодействия орбит типов  $B_{1u}$  (0,075),  $B_{2g}$  (0,040),  $B_{3g}$  (0,195) и  $B_{3u}$  (0,11), так что, по крайней мере, в случае орбит  $B_{3g}$  и  $B_{3u}$  возможно эффективное взаимодействие. Связывающая орбита  $B_{3u}$ , вероятно, локализована в основном на  $O_2$ , а разрыхляющая — у атомов Co. Для 17 электронов (сверх занятых в  $\sigma$ -связях) предложена конфигурация  $(B_{3u})^2(B_{3g})^2(B_{2g})^2(B_{1u})^2(A_{1u})^2(B_{1g})^2(B_{2g})^2(B_{3g})^1(B_{1u})^1$ . Рассмотрены также возможности образования связей в комплексе  $[(NH_3)_5Co]O_2$ ,  $NH_2Co(NH_3)_4^{4+}$  с симметрией  $C_{2v}$ , в котором сверх  $\sigma$ -связей могут возникнуть дополнительные МО типов (в скобках интеграл перекрывания):  $A_1$  (0,08);  $B_1$  (0,08);  $A_2$  (0,195);  $B_2$  (0,195). 17 электронов располагаются на орбитах  $(A_1B_1)^4 \cdot (A_2B_2)^4(A_2B_2)^4(A_1B_1)^4(A_2B_2)^1$ , из которых первые четыре являются связывающими, следующие две — несвязывающими, а остальные разрыхляющими. Связывающие орбиты  $A_1$  и  $B_1$ , вероятно, сконцентрированы у  $O_2$ , а соответствующие разрыхляющие МО у атомов Co. Полученные конфигурации объясняют наличие одного неспаренного электрона (на разрыхляющей орбите) и большую устойчивость рассматриваемых комплексов по сравнению с  $(Co-O_2-Co)^{4+}$ , так как удаление электрона от последнего происходит с разрыхляющей орбиты.

М. Дяткина

**5Б73.** Участие *d*-орбит в связях атомов с *s*- и *p*-электродами. Дяткина М. Е., Сыркин Я. К. «Ж. неорганич. химии», 1960, 5, № 8, 1663—1668.—На основании рассмотрения опытных данных по энергиям связей в двухатомных молекулах элементов групп IA и IB периодической системы высказано предположение, что в молекулах  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Au}_2$ , помимо ординарной  $\sigma$ -связи за счет *s*-электронов, имеются дополнительные связи донорноакцепторного типа за счет пар *d*-электронов одного атома и свободных *p*-орбит второго атома. Аналогично объясняется повышение энергии связи  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  по сравнению с  $\text{F}_2$  тем, что в случае  $\text{F}_2$  имеется только ординарная связь, а у остальных галогенов на нее накладываются дополнительные связи за счет пар *p*-электронов одного атома и свободных *d*-орбит другого атома. В молекулах  $\text{P}_2$ ,  $\text{S}_2$  и их аналогов предполагается наличие (сверх связей, имеющих в  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ) дополнительных связей за счет пар электронов одного атома и *d*-орбит другого атома. Этим объясняется, почему в случае азота и кислорода  $\sigma$ -связи слабее  $\pi$ -связей, а у фосфора, серы и их аналогов так называемые  $\sigma$ -связи (включающие по существу дополнительное взаимодействие донорно-акцепторного типа с участием свободных *d*-орбит) прочнее  $\pi$ -связей. Азот и кислород не образуют цепочечных соединений, а фосфор, сера и их аналоги дают такие соединения.

**5Б74.** Исследование прочности связей C—O изотопным обменом. Васильев В. Г., Харламова Е. Н. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 1, 152—154.—Сравнительная прочность связей C—O в простых и сложных эфирах различного строения исследована методом изотопного обмена с  $\text{C}^{14}$ . Установлено, что *n*-нитрофенетол (I), *n*-хлорфенетол, *n*-диэтоксibenзол и *n*-крезолэтиловый эфир не обмениваются с серным эфиром- $\text{C}^{14}$  (II) при прогреве до  $300^\circ$  в течение 20 час. В тех же условиях фенетол (III) и I не обмениваются с этиловым спиртом- $\text{C}^{14}$ , но III дает незначительный обмен с II. Кетоны при прогреве до  $200^\circ$  в течение 15 час. не обмениваются с ангидридами. Значительный обмен имеет место в системе фенилбензоат (IV) — бензойная к-та (V). Для изучения прочности обеих связей C—O в IV опыты по обмену проводились с V, меченной  $\text{C}^{14}$ , и в таких же условиях с V, меченной  $\text{O}^{18}$  в обоих атомах O карбоксила. Установлено, что наделение содержания изотопа в  $\text{V-O}^{18}$  при обмене в течение 5 час. при  $200^\circ$  в 2 раза меньше, чем в  $\text{V-C}^{14}$ . Это приводит к выводу, что обмен IV с V целиком идет по связи C—O, где O — эфирный кислород. В. К.

**5Б75.** Валентные частоты O—H для некоторых фенолов и связь этих частот с термодинамикой ионизации. Canady William J. O—H stretching frequencies for some phenols and their relationships to the thermodynamics of ionization. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 1018—1020 (англ.).—При использовании значений вал. кол. O—H ( $\nu$ ), измеренных Бевингом и Кенеди (РЖХим, 1959, № 7, 22272) для фенола и всех его моно- и диметилпроизводных, а также значений изменений свободной энергии  $\Delta F$ , энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  в р-циях ионизации этих соединений, найденных ранее (РЖХим, 1960, № 16, 64692), показано, что имеется линейная зависимость между значениями  $\nu$  и соответствующими значениями  $\Delta F$ , в то время как между значениями  $\nu$  и  $\Delta H$  или  $\Delta S$  никакой определенной связи не найдено. Полученные результаты находятся в согласии с предположениями Лейдлера (РЖХим, 1960, № 16, 64692).

**5Б76.** Достижения в возможности [Венгрия] в области масс-спектрокопии. Cornides István. Hazai eredmények és lehetőségek a tömegspektroszkópia területén. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 5—6, 252—255 (венг.).—Обзор. Выбл. 44 назв.

**5Б77.** Диссоциация крупных молекул при электронном ударе. Гурьев М. В., Тихомиров М. В.,

Туницкий Н. Н. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 975—978.—В работе высказывается гипотеза о механизме образования осколочных ионов из молекул парафинов под действием электронного удара. Предполагается, что энергия возбуждения, передаваемая электроном, успевает до диссоциации молекулы перераспределиться не по всей молекуле, а лишь на ограниченное число колебательных степеней свободы. Диссоциация происходит в области возбуждения. Эта гипотеза подтверждается тем, что масс-спектры больших молекул парафинов практически совпадают и содержат в основном осколочные ионы  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ . Опытами с ионизацией молекул  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , меченных  $\text{C}^{13}$ , показано, что эти осколочные ионы с равной вероятностью образуются из любой части молекулы. При «выпадении» центральной части мол. иона к осколочному иону с большой вероятностью переходит атом H от нейтр. остатка. Предполагается, что при наличии в молекуле сопряжения возбуждение может распространяться на всю молекулу, что приведет к понижению вероятности образования осколочных ионов. Примером этому является бензол, в масс-спектре которого большая доля мол. ионов. Е. Франкевич

**5Б78.** Элементарные процессы, происходящие при столкновениях медленных ионов с молекулами. Талрозе В. Л. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 8, 1001—1005.—Рассмотрены процессы, происходящие при столкновениях ионов с молекулами в условиях масс-спектрометра. Исследование процессов, сопровождающихся переходом протона или атома H (напр.  $\text{RH}^+ + \text{M} \rightarrow \text{R} + \text{MH}^+$ , где R — радикал, и  $\text{RH} + \text{M}^+ \rightarrow \text{R} + \text{MH}^+$ ), показано, что подобные процессы, если они не эндотермичны, идут без энергии активации, причем энергия, выделяющаяся в результате процесса, остается в виде энергии возбуждения частиц-продуктов и лишь незначительная ее доля переходит в поступательную энергию. Это свидетельствует, по-видимому, об образовании в ходе процесса промежуточной частицы. Исследованы также процессы перезарядки, сопровождающиеся диссоциацией образовавшихся ионов, в роль в протекании этих процессов начальной кинетич. энергии ионов. Показано, что переход кинетич. энергии в энергию процесса может играть весьма существенную роль при перезарядке ионов на сложных молекулах углеводородов; при этом «резонансность» процесса, определяющая сечение перезарядки на простых молекулах, имеет меньшее значение. Это обусловлено, по-видимому, увеличением числа взаимнопересекающихся уровней энергии с ростом сложности молекулы. Е. Франкевич

**5Б79.** Масс-спектрометрические исследования. IV. Эфиры монометилзамещенных карбоксильных кислот с длинной цепью. V. Метиловые эфиры моноалкилзамещенных кислот с этильной или более длинной боковой цепью и метиловые эфиры ди- и полиалкилзамещенных кислот. Ryhage Ragnar, Stenhagen Einar. Mass spectrometric studies. IV. Esters of mono-methyl-substituted long chain carboxylic acids. V. Methyl esters of monoalkyl-substituted acids with ethyl or longer side chain and methyl esters of di- and polyalkyl-substituted acids. «Arkiv kemi», 1960, 15, № 4, 291—315; 333—362 (англ.).—IV. Приведены масс-спектры 18 эфиров жирных к-т известного строения, зарегистрированные на масс-спектрометре с обогреваемой напускной системой, описанной ранее (РЖХим, 1960, № 1, 974). Исследовано влияние на масс-спектры исследованных в-в положения метильной группы, замещающей атом водорода в углеводородной цепи. Показано, что строение эфиров жирных к-т с длинной цепью может быть установлено на основании анализа их масс-спектров. Обсуждены механизмы образования отдельных осколочных ионов. Показано, в частности, что ионы с массой 43, появляющиеся в большом кол-ве при ионизации многих исследованных в-в, образуются в следую-



щем процессе: происходит «вырыв» группы  $\text{CH}_2$  (в положениях 2, 3 и 4) и одного атома водорода (в большинстве случаев связанного с атомами углерода в положениях 5 или 6), сопровождающийся рекомбинацией углеводородного и метоксикарбонильного остатков.

В. Приведены 24 масс-спектра ряда карбоксильных к-т с длинной цепью и с алкильной ветвью длиннее метила, а также ди- и полиалкилзамещенных жирных к-т. Рассмотрены процессы диссоциации и перегруппировки, происходящие при ионизации молекул электронным ударом. Отмечено, что сведения об этих процессах могут быть использованы при установлении строения аналогичных молекул по их масс-спектрам. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 15, 60222.

Е. Франкевич  
5Б80. О существовании коллинеарных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Liebau F. Gibt es gestreckte  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen? «Z. Naturforsch.», 1960, 15b, № 7, 468—469 (нем.).—Рентгенографические исследования силикатов приводят к выводу, что в кристаллич. силикатах угол  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в обычных условиях отличается от  $180^\circ$ . Расположение связей  $\text{Si}-\text{O}$  под углом друг к другу и смещение атома О делают существование коллинеарных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в силикатах мало вероятным.

В. Колесов  
5Б81. Новая потенциальная функция для двухатомных молекул. Fogarassy Bálint, Németh Géza. Uj potencifüggvény kétatomos molekulák számára. «Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutató int. közl.», 1960, 7, № 5, 302—314, IV (венг.; рез. англ.).—Предложена новая эмпирич. потенциальная функция (ЭПФ) для двухатомных молекул. На основании физ. предположений определены условия, которым должна удовлетворять такая ЭПФ. С этой же точки зрения кратко обсуждены известные потенциальные функции. Показано, что решение у-рия Шредингера при подстановке в него часто употребляемой в литературе функции Морзе не является точным (Ter Haar D. «Phys. Rev.», 1946, 70, 222). Предложенная авторами ЭПФ удовлетворяет требуемым условиям и приводит к точному решению у-рия Шредингера. Обсуждение ограничено только колебательным движением.

Резюме авторов  
5Б82. Изменение момента электронного перехода в полосах ( $B^2\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ )  $\text{BeO}$ . Tawde N. R., Sreedhara Murthy N. Electronic transition moment variation in ( $B^2\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ ) bands of  $\text{BeO}$ . «Proc. Indian Acad. Sci.», 1960, A51, № 4, 219—231 (англ.).—Методом фотограф. фотометрии получены данные по интегральной интенсивности полос системы  $B^2\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$  молекулы  $\text{BeO}$ , возбужденной в угольной дуге при атмосферном давлении. Вычисленные на основании этих данных значения вероятностей колебательных переходов находятся в хорошем согласии с теоретич. значениями, исправленными в соответствии с зависимостью момента электронного перехода  $R_e$  от межъядерного расстояния  $r$ . Расчет зависимости  $R_e$  от  $r$  проводился по двум методам, которые дали практически совпадающие результаты.

В. Юнгман  
5Б83. Вычисление относительных вероятностей перехода для некоторых систем полос оксидов и гидридов элементов II группы. Ортенберг Ф. С. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 151—155.—Методом Бойтса (Bates D. «Monthly Notices Roy. Astron. Soc.», 1952, 112, 614) и методом «упрощенного» потенциала Морзе произведен расчет относительных вероятностей переходов для некоторых систем полос  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgH}$  и  $\text{CaH}$ .

Из резюме автора  
5Б84. Интерпретация распределения интенсивности в системах полос Лаймана — Берджа — Хопфильда для  $\text{N}_2$  и четвертой положительной  $\text{CO}$ . Nicholls R. W. Interpretation of intensity distributions in the  $\text{N}_2$  Lyman — Birge — Hopfield and  $\text{CO}$  fourth positive band systems. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4729, 958—959

(англ.).—По методу, разработанному автором (РЖХим, 1956, № 17, 53622), выполнен анализ опубликованных в литературе данных по поточернению фотоластиков со спектрами полос системы Лаймана — Берджа — Хопфильда ( $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ ) молекулы  $\text{N}_2$  и четвертой положительной системы ( $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ ) молекулы  $\text{CO}$ . Найдено, что величина момента электронного перехода  $R_e$  почти не зависит от межъядерного расстояния  $r$  для каждой из систем.

В. Юнгман  
5Б85. Функции возбуждения некоторых полос  $\text{CO}$  и  $\text{CO}^+$  в видимой области спектра. Кишко С. М. Функции возбуждения деяких смуг со та  $\text{CO}^+$  у видимой области спектра. «Укр. фіз. ж.», 1960, 5, № 3, 375—379 (укр.; рез. русск., англ.).—При использовании установок, описанной ранее (РЖХим, 1959, № 24, 84811; 1960, № 14, 55913), исследованы функции возбуждения (ФВ) полос 4—0, 5—0 и 6—0 кометной системы  $\text{CO}^+$  и полос 1—0, 1—1 и 0—0 системы Ангстрема  $\text{CO}$ . ФВ для полос  $\text{CO}$  имеет один максимум, а для полос  $\text{CO}^+$  — несколько. ФВ сохраняют свой вид независимо от колебательных состояний. Изучен эффект давления на ФВ полосы 5—0  $\text{CO}^+$ .

А. Мальцев  
5Б86. Экспериментальные силы осцилляторов  $\text{CH}$  и  $\text{NH}$ . Bennett R. G., Dalby F. W. Experimental oscillator strengths of  $\text{CH}$  and  $\text{NH}$ . «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1716—1719 (англ.).—При бомбардировке  $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$  медленными электронами были обнаружены полосы, принадлежащие системам  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  молекулы  $\text{CH}$ , а также  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$  и  $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$  молекулы  $\text{NH}$ . На основании измерения зависимости затухания света, спонтанно испускаемого возбужденными молекулами, от времени определена средняя продолжительность жизни (в сек.)  $(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$  для состояния  $A^2\Pi$  и  $(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$  для состояния  $B^2\Sigma$  молекулы  $\text{CH}$  и  $(4,25 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$  для состояния  $A^3\Pi$  молекулы  $\text{NH}$ . Все измерения проводились на полосах 0—0. На основании полученных данных вычислены значения сил осцилляторов  $0,0049 \pm 0,0005$  ( $\text{CH}$ , переход  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ ),  $0,0012 \pm 0,004$  ( $\text{CH}$ , переход  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) и  $0,0080 \pm 0,0011$  ( $\text{NH}$ , переход  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$ ).

В. Юнгман  
5Б87. Новые полосы испускания запрещенных систем азота в вакуумной ультрафиолетовой области. Ogawa M., Tanaka Y. Nem emission bands of forbidden systems of nitrogen in the vacuum ultraviolet region. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 3, 754—758 (англ.).—В спектре испускания разрядной трубки, наполненной смесью азота и аргона, обнаружено 6 новых полос в области 1550—2250 Å, отнесенных к запрещенной системе  $a^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{N}_2$  и интерпретированных как переходы с  $v' = 0$  на  $v'' = 3-8$ . Из анализа полос найдено  $T_{00}(a^1\Sigma_u^-) = 67732,0 \text{ см}^{-1}$ . В случае смеси азота и ксенона в той же области наблюдается 16 новых полос, отнесенных также к запрещенной системе  $3\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$ , для которой  $T_{00}(3\Sigma_u^-) = 65850,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e' = 1515,7 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e x_e' = 11,00 \text{ см}^{-1}$ .

Полученные данные подтверждают предположение о том, что верхним состоянием полос, наблюдавшихся при низкотемпературном послесвечении азота в ближней ИК-области, является состояние  $3\Sigma_u^-$ . См. также РЖХим, 1959, № 3, 7192, № 10, 33878; 1960, № 13, 50827; 50828.

В. Юнгман  
5Б88. Анализ полосы 1—0 системы  $^3\Pi_i - ^3\Sigma^-$  молекулы  $\text{PH}$ . Legay F. Analyse de la bande 1—0 du système  $^3\Pi_i - ^3\Sigma^-$  de  $\text{PH}$ . «Canad. J. Phys.», 1960, 38, № 6, 797—805 (франц.).—Полоса 1—0 системы  $^3\Pi_i - ^3\Sigma^-$  молекулы  $\text{PH}$  сфотографирована с высоким разрешением в поглощении при импульсном фотолизе  $\text{PH}_3$ . Из 27 теоретически возможных для данного перехода ветвей наблюдалось 23, на основании анализа которых, а также данных по анализу полосы 0—0



(Ishaque M., Pearse R. W. P., «Proc. Roy. Soc.», 1936, A156, 221; 1939, A173, 265), вычислены следующие значения постоянных состояния  $^3P_1$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $B_e = 8,261$ ;  $\alpha = 0,4728 \pm 0,0005$ ;  $D_e = 5,23 \cdot 10^{-4}$ ;  $D_0 = (0,85 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ ;  $\Delta G(1/2) = 1833,78 \pm 0,02$ ,  $A_0 = -115,67 \pm 0,02$ ;  $A_1 = -115,11 \pm 0,06$ ;  $\gamma_0 = 0,050 \pm 0,005$ ;  $\gamma_1 = 0,065 \pm 0,005$ . Исследовано  $\Lambda$ -удвоение в этом состоянии и обнаружены возмущения вращательных уровней, однако тип возмущающего состояния установить не удалось. В. Юнгман

5Б89. Исследование вращательной температуры полос Ангстрема  $^1\Sigma - ^1\Pi$  окиси углерода, испускаемых полым катодом. Weniger Schame. Etude sur la température de rotation des bandes d'Angström  $^1\Sigma - ^1\Pi$  de l'oxyde de carbone, émises dans une cathode creuse. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 11, 2001—2003 (франц.). — В спектре испускания разрядной трубки с полым катодом, наполненной кислородом с примесью окиси углерода, в видимой области обнаружены полосы, принадлежащие системе Ангстрема ( $^1\Sigma - ^1\Pi$ ) молекулы СО. Спектры были сфотографированы при обычной т-ре и т-ре жидкого азота. На основании измерения относительных интенсивностей вращательных линий полос 0—0 (4511 Å), 0—1 (4835 Å) и 0—2 (5198 Å) были вычислены вращательные т-ры 321, 315 и 324° К соответственно для полого катода при обычной т-ре и 232, 232 и 240° К при т-ре жидкого азота. В. Юнгман

5Б90. Возбужденные электронные состояния молекул лития и натрия. Barrow R. F., Travis N., Wright C. V. Excited electronic states of lithium and sodium molecules. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4732, 141—142 (англ.). — Получены электронные спектры поглощения молекул  $\text{Li}_2$  и  $\text{Na}_2$ . Анализ вращательной структуры полос системы  $C - X$   $\text{Na}_2$  показал, что верхним является состояние  $^1\Pi_u$ , а не  $^1\Sigma_u^+$ , как полагали раньше. Такова же природа верхнего состояния системы  $C - X$   $\text{Li}_2$ , а также систем  $D - X$   $\text{Na}_2$  и  $\text{Li}_2$ . Для перечисленных состояний определены значения  $T_e$ ,  $\omega_e$ ,  $x_e\omega_e$ ,  $B_e$  и  $\alpha_e$ . Обсуждены значения энергий диссоциации  $\text{Na}_2$  и  $\text{Li}_2$  в исследуемых состояниях и даны оценки их величины. Показано, что ионизационный потенциал  $\text{Na}_2$  равен  $\sim 39,300 \text{ см}^{-1}$ , откуда следует, что энергия диссоциации  $\text{Na}_2^+$  больше соответствующей величины для  $\text{Na}_2$  на  $2150 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 35\%$ ). В. Алексанян

5Б91. Ультрафиолетовый резонансный спектр молекулы йода. Verma R. D. Ultraviolet resonance spectrum of the iodine molecule. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 3, 738—749 (англ.). — Исследован резонансный УФ-спектр молекулы  $\text{I}_2$  в области 1830—2370 Å. Спектр возбуждался атомной линией J 1830, 4 Å и соответствовал переходам  $v'' = 0$  ( $^1\Sigma_g^+$ )  $\rightarrow v'_n, v'_{n+1}, v'_{n+4}$ . Номера колебательных состояний  $v'_n$  определить не удалось. Верхнее электронное состояние, по-видимому, является состоянием  $0_u^+$  (случай Гунда с), коррелирующим с состоянием  $^1\Sigma_u^+$  или  $^3\Sigma_u^-$  основной электронной конфигурации. Вычислены колебательные и вращательные постоянные (в  $\text{см}^{-1}$ ) верхнего состояния  $\omega'_n = 43,13$ ,  $(\omega x')_n = 0,19$ ,  $B'_n = 0,01243$ . Уточнены также постоянные основного состояния. Спектр испускания прослежен вплоть до  $v'' = 84$ , причем достаточно точная экстраполяция дает для энергии диссоциации величину  $D_0 = 12452,5 \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ , что заметно отличается от обычного значения  $12439 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ , полученного более грубой экстраполяцией. Методом Клейна — Ридберга рассчитана потенциальная кривая основного состояния вплоть до диссоциационного предела. Найдено, что при  $4,6 < r < 6,4$  Å кривая описывается выражением  $c/r^6$ ,  $c = 3,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ Å}^6$ . При меньших значениях  $r$  эксперим. кривая заметно отличается от кривой Морзе. Е. Някитин

5Б92. Система полос испускания йода в сине-фиолетовой области. Narayath P. B. V., Rao T. A. P. The emission band system of iodine in the blue violet. «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 3, 123—130 (англ.). — В спектре испускания  $\text{I}_2$ , возбужденном в конденсированном разряде, в области 3965—4420 Å измерено  $\sim 230$  полос, кванты которых при значениях  $v'' = 0-20$  и  $v' = 7-45$  удовлетворительно описываются ур-нием  $v = 25757,2 + (101,88 v' - 0,34 v'^2) - (126,59 v'' - 0,755 v''^2 - 0,0033 v''^3) \text{ см}^{-1}$ , предложенное ранее (Waser J., Wieland K. «Nature», 1947, 160, 643) для полос  $\text{I}_2$  в этой области. Верхнее состояние исследованной системы D — В предположительно отнесено к состоянию  $^3\Sigma_g^-(0_g^+)$ , а нижнее отождествлено с верхним состоянием  $^3P_{u+}(0_u^+)$  полос поглощения в видимой области. В. Юнгман

5Б93. К вопросу о структуре и природе возбуждения спектра окисления магния. Соколов В. А., Назимова Н. А. «Оптика и спектроскопия», 1960, 8, № 4, 573—574. — Исследовался спектр окисления магния для выяснения механизма его возбуждения. Установлено, что сплошной спектр пламени магния подобен спектру температурного свечения  $\text{MgO}$  и подчиняется закону Кирхгофа. Следовательно свечение пламени магния в основном обусловлено температурным излучением раскаленных частиц образующейся окиси, а не кандаломиянеиспещенной. Большая яркость свечения связана с селективностью температурного излучения  $\text{MgO}$ . Наблюдающаяся на фоне сплошного спектра вблизи 5000 Å электроноколебательная структура принадлежит молекулам  $\text{MgO}$ , находящимся в газовой фазе. Анализ этой структуры показал, что возбуждение электроноколебательного спектра носит термич. характер. Выказано предположение о существовании общего термодинамич. равновесия в пламени горящего магния. А. Головин

5Б94. Столкновения с пересечением потенциальных кривых. Bates D. R. Collisions involving the crossing of potential energy curves. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A257, № 1288, 22—31 (англ.). — Исследуются границы применимости ф-лы Ландау — Зинера  $P = 2P(1 - P)$  (1) для вероятности Р р-ции перезарядки  $(A + e) + B \rightarrow A + (B + e)$ , где Р — вероятность перезарядки в точке пересечения потенциальных кривых. Основное ограничение ф-лы (1) обусловлено применением метода перевала для расчета неадиабатич. перехода между двумя потенциальными кривыми, в котором область перехода  $\Delta Z$  предполагается малой по сравнению с характеристич. радиусом действия потенциала возмущения Z. Для конкретных р-ций перезарядки, рассчитанных ранее по ф-ле (1), показано, что  $\Delta Z$  может быть порядка Z для относительных энергий E, при которых сечение достигает максимума. Одновременный учет зависимости недиагонального матричного элемента перехода и соответствующей частоты от межатома расстояния приводит к появлению второго максимума для зависимости Р от E и к более быстрому падению Р при больших E ( $\sim 1/v^2$  вместо  $\sim 1/v$  по ф-ле (1); v — скорость). Приведены границы применимости ф-лы (1) для различных примеров перезарядки. Второе ограничение связано с пренебрежением изменением импульса электрона, обусловленного относительным движением сталкивающихся тяжелых частиц. Это приближение оправдано, однако, для большинства практически важных случаев и справедливо вплоть до  $E \approx 10^3-10^4$  эв. Третье ограничение, накладываемое на ф-лу (1), определяется возможностью адиабатич. разделения электронного и ядерного движений. Эта возможность, однако, не выполняется, когда перезарядка сопровождается изменением полного электронного момента, и, следовательно, изменением симметрии электронной волновой функции. Пространственное вырождение по проекциям момента приводит к появлению нескольких точек пересечения, причем по-

следовательное прохождение их может дать суммарную вероятность перехода, существенно отличную от вероятности перехода при двукратном прохождении одной точки пересечения, для которой справедлива ф-ла (1).

Е. Никитин  
5B95. О колебательной структуре ультрафиолетовых полос полиацетиленов. Bär F., Huber W., Kuhn H. Über die Schwingungsstruktur der Ultraviolettbänder von Polyacetylenen. *Z. Elektrochem.*, 1960, 64, № 5, 551—559 (нем.).—При переходе молекулы, содержащей  $n$  сопряженных тройных связей, в возбужденное электронное состояние происходит удлинение тройных связей на  $2\epsilon$ , а обычные сокращаются на  $2\epsilon$ . В результате этих изменений возникает сим. вал. кол. частоты  $\nu'$ , обуславливающее колебательную структуру полос поглощения. Вычисление значений  $\epsilon$  и силовых постоянных возбужденного состояния выполнено на основании модели электронного газа.  $\epsilon = 0,040-0,012$  А при  $n = 6$  и  $0,014-0,016$  А при  $n = 4$ . Вычисление  $\nu'$  и сил осцилляторов  $f$  выполнено в двух приближениях: без учета и с учетом краевых эффектов. В первом приближении  $\nu' = 2,43 \cdot 10^3$  см $^{-1}$  при применении системы валентных сил и  $2,19 \cdot 10^3$  см $^{-1}$  при учете силовой постоянной взаимодействия между связями. Вычисленные  $f$  равны 2,5; 1,4; 0,4; 0,1 при  $n = 6$  (диметилдодкагексанин) и  $\nu' = 0, 1, 2, 3$  и 1,7; 1,3; 0,5 при  $n = 4$  (диметилтетрагексанин) и  $\nu' = 0, 1, 2$ . Во втором приближении концевые метильные группы заменяются точечными массами и вновь применяется система валентных сил. Из систем ур-ний движения следуют вековые ур-ния седьмой и пятой степени, решение которых приводит к значениям  $\nu'$ , равным ( $10^3$  сек $^{-1}$ ) 7,22; 6,85; 6,24; 4,12; 3,23; 2,40; 0,74 и 1,7; 6,45; 4,01; 2,71; 1,02 при  $n = 6$  и 4. Наибольшие  $f$  получаются только для первой из перечисленных частот в обоих случаях: 2,6; 1,2; 0,3; 0,04 при  $\nu' = 0, 1, 2, 3$  и 1,6; 1,1; 0,4 при  $\nu' = 0, 1, 2$ . Соответствующие опытные значения равны 2,5; 1,5; 0,6;  $< 0,2$  и 1,5; 1,1; 0,4. Остальные вычисленные значения  $f$  имеют порядок 0,02—0,05.

М. Ковнер  
5B96. О передаче энергии при молекулярных столкновениях. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1960, 24, № 8, 992—995.—Для одномерной модели рассчитана вероятность  $P$  передачи колебательной энергии при столкновении двух молекул. Обобщение предложенного ранее метода расчета (РЖХим, 1959, № 21, 73859) на случай комбинационного перехода  $n \rightarrow n+1$ ,  $m \rightarrow m-1$ , ( $n, m$  — колебательные квантовые числа сталкивающихся молекул) показывает, что максим. вероятность достигается в случае, когда частота колебаний близка к обратной времени столкновения, т. е.  $\omega t \approx 1$ . В двух крайних случаях  $\omega t \ll 1$  и  $\omega t \gg 1$   $P \approx (\omega t)^2$  и  $P \approx (\omega t)^{-2}$  соответственно.

Е. Никитин  
5B97. Неадиабатическое колебательное возбуждение молекул при молекулярных столкновениях. Никитин Е. Е. *Оптика и спектроскопия*, 1960, 9, № 1, 16—21.—Рассматривается механизм неадиабатич. передачи колебательной и поступательной энергии при столкновении радикалов или электронно-возбужденных молекул. В случае, когда одна из сталкивающихся молекул находится в вырожденном электронном состоянии, межмолекулярное взаимодействие снимает это вырождение, причем расщепление между термами параметрически зависит от относительных координат сталкивающейся пары. Вблизи точки, где это расщепление примерно равно колебательному кванту, происходит переход электронной энергии в колебательную. Суммарный эффект такого перехода сводится, однако, к превращению кинетич. энергии относительного движения в колебательную, хотя его сечение определяется вероятностью неадиабатич. процесса. Проведенные расчеты для случая неупругих столкновений радикалов в  $^2\Pi$ -состоянии показывают, что вероятность

неадиабатич. колебательной дезактивации должна зависеть от  $T$ -ры в соответствии с законом Арренюса (а не подчиняться зависимости Ландау — Теллера) и что ее абс. величина должна существенно превышать вероятность адиабатич. дезактивации без изменения электронного состояния сталкивающейся пары. Применение полученных выражений к неупругим столкновениям радикалов NO и оценка энергии активации на основании приближенного учета взаимодействия  $\pi$ -электронов дает правильный порядок величины сечения и позволяет объяснить большую (на три порядка) разницу между временами колебательной релаксации NO,  $N_2$  и  $O_2$ .

Е. Никитин  
5B98. Спектроскопическое исследование передачи колебательной энергии при столкновениях сложных молекул. Мирумянц С. О., Непорент Б. С. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1960, 24, № 5, 514—515.—Для хим. кинетики существенный интерес представляют закономерности передачи колебательной энергии, которая составляет главную часть энергии активации. Изучение зависимости выхода флуоресценции ( $\Phi$ ) от давления посторонних газов позволяет определить среднее кол-во колебательной энергии, передаваемой при столкновениях. Была исследована стабилизация возбужденных молекул 3-диметиламино-6-аминофталмида при их столкновениях с атомами и молекулами He, Ne, Ar, Kr, Xe,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $NH_3$ ,  $C_6H_{12}$ . Выход  $\Phi$  изучался при возбуждении различными длинами волн в широкой области спектра. Установлено, что среднее кол-во колебательной энергии, термое возбужденной молекулой при одном газокинетич. соударении, растет при увеличении массы и при усложнении молекулы постороннего газа. Однако монотонная зависимость от массы наблюдается лишь для одноатомных газов. При этом установлено, что процесс передачи энергии при столкновениях не управляется закономерностями, аналогичными действующим при упругом ударе шаров. Вычислены значения коэф. accommodation с учетом участия внешних степеней свободы молекулы в процессе преобразования ее избытка колебательной энергии (РЖХим, 1960, № 22, 87514). Эффективность столкновения находится в монотонной зависимости от величины константы ван-дер-Ваальсова взаимодействия молекул посторонних газов. Обратное превращение их энергии в колебательную энергию исследуемой молекулы значительно менее эффективно.

В. Корякин

5B99. Фосфоресценция азотных и азотно-аргоновых пленок, образованных при 4,2° К. Broida H. P., Nicholls R. W. Phosphorescence of nitrogen and nitrogen-argon deposited films at 4.2° K. *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, № 2, 623—624 (англ.).—Исследован спектральный характер фосфоресценции азотных и азотно-аргоновых пленок толщиной от 0,1 до 1 м, осажженных при  $t$ -ре 4,2° К из ВЧ-разряда в смеси  $N_2$  + Ar. В качестве источника облучения использованы ртутные лампы среднего и низкого давления, 100-вт проекционная лампа и железная дуга с применением различных фильтров. Показано, что свет с длиной волны от 2000 до более чем 10 000 Å вызывает фосфоресценцию, являющуюся по существу вновь возбужденным послеосвещением атомов N I и O I, которое имеет место после нанесения пленок перед началом облучения.

В. Юнгман

5B100. Полосы испускания бензотрифторида. Upadhyay Kailash Nath. Emission bands of benzotrifluoride. *J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ.*, 1958—1959 (1958), 9, № 1, 118—120 (англ.).—В спектре испускания бензотрифторида, полученном в некодированном разряде в потоке, в области 2643—2930 Å, исследовано ~70 полос, перекрываемых континуумом. Полосы отнесены к электронному переходу  $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$  с нулевой полосы  $37\,820$  см $^{-1}$  и интерпретированы с

помощью частот колебаний 140, 341, 619, 622, 1004 и 1335  $\text{см}^{-1}$  в нижнем состоянии.

**5Б101.** Температурная зависимость выхода флуоресценции паров сложных молекул. Борисевич Н. А., Толкачев В. А., «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 5, 521—524.—Исследована температурная зависимость выхода стоксовой и антистоксовой флуоресценции паров 3,6-тетраметилдиминофталиламида, 3-аминофталиламида, 1,4-диоксинантрахинона (хинизарина; I). Установлено, что интенсивность флуоресценции (Ф) монотонно убывает с ростом т-ры (от 80—100° до 250—300°). Расчет коэф. поглощения (КП) по измеренным оптич. плотностям показывает, что КП в максимуме первой полосы поглощения для I увеличивается всего лишь на 10% при увеличении т-ры на 230°. КП для волн антистоксова возбуждения растет значительно быстрее (при увеличении т-ры на 200° КП возрастает более чем в 10 раз). Было установлено, что выход стоксовой и антистоксовой Ф монотонно убывает с ростом т-ры. Рассматривая зависимость выхода от т-ры и от частоты возбуждающего света, авторы приходят к заключению, что об эквивалентности оптич. и термич. способов изменения запаса колебательной энергии молекул можно говорить только для случая стоксова возбуждения. Подтвержден сделанный ранее вывод (РЖХим, 1957, № 18, 59930), что молекулы, ответственные за появление антистоксовой Ф, близки по энергетич. свойствам к молекулам, ответственным за появление Ф, возбуждаемой в прилегающей стоксовой области. Кратко описана методика измерений.

**5Б102.** О влиянии растворителя на спектры флуоресценции ацетилацетона. Черкасов А. С. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 5, 591—595. Дискус., 598—600.—Исследовано влияние 25 р-рителей на спектры флуоресценции (Ф) 1- и 2-ацетилацетона. Максимум Ф смещается при 4950  $\text{см}^{-1}$  при переходе от н-гептана к воде. Одновременно наблюдается постепенное размывание колебательной структуры. Влиянию р-рителя подвержены, по-видимому, в основном возбужденные молекулы, так как положение спектров поглощения почти не зависит от р-рителя. В неполярных р-рителях максимум спектра Ф закономерно смещается с увеличением показателя преломления (n). В полярных р-рителях смещение ( $\Delta\nu$ ) больше, однако закономерной связи с диэлектрич. постоянной  $\epsilon$  не наблюдается. Установлено, что наибольшее  $\Delta\nu$  наблюдается для р-рителей, содержащих гидроксильные группы. Сильное влияние малых добавок спиртов в нейтр. р-рителях может быть объяснено образованием водородных связей. Влияние добавок спирта уменьшается; если вместо нейтр. р-рителя (напр., гексана) взять р-ритель, способный образовывать со спиртом водородные связи (пиридин, диоксан, ацетон). Наличие закономерной связи между положением спектра Ф и диэлектрич. свойствами, установленное для некоторых р-рителей, может иметь место вследствие того, что многие свойства р-рителя, определяющие эффективность его воздействия на растворенную молекулу, определяют и величину таких его макроскопич. характеристик, как  $\epsilon$  и n. Однако всегда в той или иной степени должна проявляться и специфичность влияния этих свойств на положение спектра,  $\epsilon$  и n.

**5Б103.** Поляризационные и релаксационные эффекты в температурной зависимости спектров поглощения и флуоресценции ароматических соединений в полярных растворителях. Lippert E., Lüder W., Moll F. *Polarisations- und Relaxations-Effekte in der Temperaturabhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Verbindungen in polaren Lösungsmitteln.* «Spectrochim. acta», 1959, № 10, 858—869 (нем.; реф. англ.).—Исследована температурная зависимость положения полос поглощения и флуоресцен-

ции (Ф) следующих в-в в 11 р-рителях: 4-диметиламино-4'-цианстильбена, 4-диметиламино-4'-нитростильбена, 4-диметиламино-4'-нитродифенила, 4-амино-4'-нитростильбена, 4-амино-4'-нитродифенила и 2-амино-7-нитрофлуорена. Установлено, что с уменьшением т-ры длинноволновые полосы поглощения смещаются в длинноволновую сторону, а их полуширина уменьшается; одновременно увеличивается интегральная и максим. экстинкция. Полоса в области 35 000  $\text{см}^{-1}$  остается практически без изменений. Как правило, интенсивность Ф увеличивается при понижении т-ры, полосы при этом также становятся уже. Показано, что стоксово смещение в длинноволновую сторону уменьшается с увеличением т-ры лишь до определенного ее значения, а затем снова увеличивается. Смещение для многих органич. р-рителей максимально в области комнатных т-р и определяется главным образом природой р-рителя и лишь в меньшей степени строением молекулы растворенного в-ва. Температурная зависимость положения полос поглощения и Ф объясняется одновременным проявлением поляризационных и релаксационных эффектов.

**5Б104.** О спектре поглощения метилового спирта в дальней ультрафиолетовой области. Sanson Livia, Damany-Astoin Nicole, Mme. *Sur le spectre d'absorption de l'alcool méthylique dans l'ultraviolet extrême.* «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 25, 4138—4140 (франц.).—Спектр поглощения паров  $\text{CH}_3\text{OH}$  при давл.  $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. сфотографирован в области 180—1000 Å. Наблюдавшиеся на фоне континуума резкие полосы поглощения с энергиями 14,3; 17,6; 20,8 и 31 эв отнесены к различным низационным пределам в согласии с теоретич. расчетом Малликена (Mulliken R. S., «J. Chem. Phys.», 1935, 3, 506). Полоса 24,3 эв соответствует одному из трех возможных процессов диссоциации  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $\text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+(2P)$ ;  $\text{CH}_3^+ + \text{O}^+(1S) + \text{H}^+(2S)$  или  $\text{COH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^+(2P)$ . Наблюдались также полосы 37,5 и 53 эв, отнесение которых не выполнено.

**5Б105.** Электронные спектры паров антрахинонов. Борисевич Н. А., Грузинский В. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 5, 545—548. Дискус., 548.—Исследованы спектры флуоресценции и спектры поглощения паров антрахинона (I), 2-хлор-(II), 2-этил-(III), 1-хлор-(IV), 1,5-дихлор-(V), 1-амино-(VI), 1,2-диокси-(ализарина) (VII) и 1,4-диоксинантрахинонов (хинизарина) (VIII) в области 15 000—45 000  $\text{см}^{-1}$ . Отмечается слабое поглощение I—V в длинноволновой части спектра, которое, по-видимому, связано с  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом. Для VI—VIII характерна интенсивная флуоресценция паров. В спектрах антрахинона и его производных, у которых заместитель находится в  $\beta$ -положении, наблюдается характерная структура, отнесенная к группе  $\text{C}=\text{O}$ . При наличии заместителя в  $\alpha$ -положении (IV—VIII) спектры теряют структуру.

**5Б106.** Спектры поглощения о-, м- и п-оксибензальдегидов. Rao I. Achyuta, Rao V. Ramakrishna. *Absorption spectra of o-, m-, and p-hydroxybenzaldehydes.* «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 4, 196—197 (англ.).—Предварительное сообщение об исследовании спектров поглощения паров о-, м- и п-оксибензальдегидов в ближней УФ-области.

**5Б107.** Физическая химия. Изучение промежуточного состояния, возникающего при действии света на соединения ароматического ряда (Химия в 1958 г.). Коидзуми Масао. «Kagaku, Chemistry (Japan)», 1959, 14, № 9, 806—808 (японск.).—Обзор. Библ. 22 назв.

**5Б108.** Об электронном спектре  $\alpha$ -фторнафталина в жидком и твердом состояниях. Banerjee S. B. *On the electronic spectra of  $\alpha$ -fluoronaphthalene in the liquid and solid states.* «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 2, 61—65 (англ.).—Спектры  $\alpha$ -фторнафталина (I) в жид-

ном состоянии  
сфотографиро-  
ваны в области  
2800—2900  
полос паров  
0—0 первого  
колебательного  
уровня. При переходе  
на более высокую  
энергетическую  
систему, проис-  
ходящую при переходе  
переходе с  
ниже, проис-  
ходящая объясняет  
группы молекул  
высокой энергии  
5Б109.

в ближней  
Rao K. V.  
violet absorption  
of Indian J.  
tional J. Phys.  
и в мет-  
состоянии  
деления  
молекул  
наимено-  
ваны по  
G. P., «Mo-  
5Б110.

ров некото-  
рых в-в  
на, 1960,  
изучены  
поглощен-  
ным. В э-  
причиной  
новение  
слов между  
5Б111.

линия  
бензолу,  
ультрафи-  
ных. Mo-  
jiro. Or-  
of substit-  
observati-  
derivative  
858—861;  
ного сли-  
бензолсу-  
нормаль-  
жения с  
в длин-  
смещени-  
характер-  
зависим-  
процесс  
XVII.

метилпро-  
изводны-  
процесс  
атомхром-  
больше,  
торной  
соответс-  
спектр  
метилсу-  
РЖХим,  
5Б112.

ström  
(Engl.)  
УФ-спек-  
метрич.  
вой к-ти



ном состоянии при 28° и в твердом при -180° сфотографированы в поглощении в областях 3000—3200 и 2600—2900 Å, где расположены две известные системы молекул паров I (РЖХим, 1958, № 13, 42276). Полоса 0—0 первой системы смещается на 442 см<sup>-1</sup> в длинноволновую сторону при переходе от пара к жидкости. При переходе к твердому состоянию наблюдается дальнейшее небольшое смещение полосы. Полоса 0—0 второй системы смещается в ту же сторону на 1100 см<sup>-1</sup> при переходе от пара к жидкости и не смещается при переходе от жидкости к твердому состоянию. Изменения, происходящие при переходе от пара к жидкости, объясняются образованием сильно ассоциированных групп молекул в жидком состоянии благодаря наличию высокоактивного атома фтора.

В. Юнгман  
5Б109. Спектры поглощения *m* и *p*-метиланизола в ближней ультрафиолетовой области. Kameswara Rao K. V., Rao V. Ramakrishna. The near ultraviolet absorption spectra of *m*- and *p*-methyl anisoles. (Indian J. Phys.), 1960, 34, № 4, 200 (англ.).—Предварительное сообщение об измерении спектров поглощения *m*- и *p*-метиланизола в газообразном, жидком и твердом состояниях в ближней УФ-области. Результаты определения колебательных частот основного состояния молекул в газообразном состоянии согласуются с данными по спектрам комб. расщ. (Reitz A. W., Ypsilanti G. P., Monatsh. Chem., 1935, 66, 304).

В. Юнгман  
5Б110. Исследование спектров поглощения растворов некоторых производных бензола в диоксане. Давилова В. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 237—238.—Для 16 производных бензола изучены изменения, наблюдающиеся в УФ-спектрах поглощения при переходе от водн. р-ров к диоксановым. В зависимости от природы исследуемого в-ва причиной изменения спектров следует считать возникновение водородных связей или образование комплексов между молекулами диоксана и растворенного в-ва.

Б. Кикоть  
5Б111. Органический анализ. XVI. Исследование влияния заместителей на ультрафиолетовые спектры бензолсульфонамида. XVII. Некоторые исследования ультрафиолетовых спектров фенилсульфонпроизводных. Momose Tsutomu, Ueda Yo, Goya Shujiro. Organic analysis. XVI. Ultraviolet spectral study of substituent effect on benzenesulfonamide. XVII. Some observations on ultraviolet spectra of phenyl sulfone derivatives. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1959, 7, № 8, 858—861; 862—863 (англ.).—XVI. В 95%-м *p*-ре этилового спирта измерены УФ-спектры 47 производных бензолсульфонамида. Установлено, что электронодонорная и электроноакцепторная группы в пара-положении сульфамидной группы вызывают сдвиг полос в длинноволновую сторону. Проведена корреляция смещения максимумов поглощения с электронной характеристикой заместителя, найдена почти линейная зависимость сдвига с постоянной Гаммета  $\sigma$  для электронодонорных групп.

XVII. Сравниваются УФ-спектры поглощения фенилметилпроизводных бензолсульфоновой к-ты (I) и производных бензолсульфонамида (II). Введение электронодонорной группы в пара-положение I вызывает bathochromic сдвиг первой основной полосы, который больше, чем во II, тогда как введение электроноакцепторной группы дает гипсохромный сдвиг относительно соответствующего II. Обсуждено также влияние на спектр заместителя, обусловленное метильной группой метилсульфонового заместителя. Сообщение XV см. РЖХим, 1961, 1Б125.

Резюме авторов  
5Б112. Структура  $\beta$ -ацилакриловых кислот. Hellström Nils. Structure of  $\beta$ -acylacrylic acids. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4732, 146 (англ.).—Получены УФ-спектры поглощения, а также кривые потенциометрич. титрования следующих производных акриловой к-ты: циклич. *цис*- $\beta$ -формил-, (I), *транс*- $\beta$ -ацетил-

(II), циклич. *цис*- $\beta$ -триметилацетил-, (III), *транс*- $\beta$ -триметилацетил-, (IV) и циклич. *цис*- $\alpha$ -метил- $\beta$ -ацетил-, (V). Отмечена общность поведения I, III и V, с одной стороны (рК 5,5), и II и IV — с другой стороны (рК 3,5). Показано, что при нейтр.-ции водн. р-ров I, III и V циклич. *цис*-формы переходят в открытые *цис*-формы ( $\lambda$ (макс.) 245 мμ), снова замыкаясь при подкислении.

Б. Кикоть

5Б113. Строение и спектры. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2,4-динитрофенилгидразонов алифатических диенонов и стирилкетонов. Yagoslavsky Samuel. Structure and spectra. I. Ultraviolet absorption spectra of 2,4-dinitrophenylhydrazones of aliphatic dienones and styryl ketones. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 3, 480—481 (англ.).—В спектрах поглощения 2,4-динитрофенилгидразонов (ДФГ) стирилкетонов длинноволновая полоса поглощения ( $\lambda$ (макс.) 390—400 мμ) смещена в длинноволновую сторону по сравнению с аналогичной полосой ДФГ  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. кетонов (350—400 мμ). Кроме того, появляется дополнительная полоса с максимумом при 300—310 мμ. Аналогичная полоса появляется в спектрах ДФГ диенонов. У ДФГ диенонов с перекрестным сопряжением эта полоса отсутствует.

Н. Куплетская

5Б114. Спектры поглощения 4-диметиламинопроизводных азобензола и стильбена. Lewis G. E. Absorption spectra of the 4-dimethylamino derivatives of azobenzene and stilbene. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 871—872 (англ.).—Для проверки правильности отнесения полос поглощения 4-диметиламиноазобензола (I) в кислой среде снят спектр 4-диметиламиностильбена (II), который изостеричен I, но имеет лишь один атом основного характера. Спектр II в кислой среде аналогичен спектру стильбена в нейтр. среде и сильно отличается от спектра II в нейтр. среде. Эти данные подтвердили высказанное ранее предположение, что полоса поглощения I при 320 мμ в кислой среде относится к аммонийному катиону.

Н. Куплетская

5Б115. Спектры поглощения пиридинциклопентадиенилидов в ультрафиолетовой и видимой областях. Качурова И. Я., Баранецкая Н. К., Парнес З. Н. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 756—758.—В области 15 000—45 000 см<sup>-1</sup> сняты спектры поглощения производных циклопентадиенилида: пиридиний-, (I),  $\gamma$ -бензилпиридиний-N-, 1-пиридиний-2,3,4,5-тетрабром-, 2-метил-5-винилпиридиний-, N-бензилпиридиний-, (II), в различных р-рителях. Спектры первых четырех в-в имеют характерную полосу в области 18 000—21 000 см<sup>-1</sup>, положение которой зависит от р-рителя. Максимум поглощения II (23 200 см<sup>-1</sup>) одинаков во всех р-рителях. Изменение диэлектрич. постоянной р-рителя не является единственным фактором, определяющим положение максимума первой полосы поглощения. В подкисленных р-рах I исчезает полоса 18 000—21 000 см<sup>-1</sup> и появляется новая, соответствующая, вероятно, катиону. В р-рителях, содержащих подвижный атом водорода (метанол, этанол, формамид), имеются обе полосы, что свидетельствует об одновременном присутствии катионов и нейтр. молекул.

В. Коряжкин

5Б116. Об ультрафиолетовом поглощении  $\alpha,\alpha$ -дифенилкетонов. Demoen Paul, Loomans Jos. Over de ultraviolet absorptie van  $\alpha,\alpha$ -difenyylketonen. «Meded. Vlaamse chem. veren.», 1960, 22, № 1, 1—14 (флам.; реза. англ.).—Исследовано влияние р-рителя, природы амина и заместителей на УФ-спектры  $\alpha,\alpha$ -дифенилкетонов общей ф-лы (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHN'R'—CR''R'''—N(A)A', где R', R'' и R''' = H или CH<sub>3</sub>, а N(A)A' — различные амины. Спектры сняты в смесях вода — изопропиловый спирт — кислота или щелочь при различных значениях pH. Для всех соединений вычислено отношение интенсивности поглощения полосы карбонильной группы (в области 295 мμ) к ин-

тенсивности поглощения полосы бензольного кольца (в области 260 мμ):  $2\epsilon(C=O)/\epsilon_f$  (1). При увеличении pH среды полосы поглощения расширяются, кетонная полоса испытывает небольшой bathochromный сдвиг; отношение (1) уменьшается. Природа амина не влияет на положение полос поглощения; для кетонов, у которых  $R', R'', R''' = H$ , при переходе от аминов с открытой цепью к циклическим, а также при увеличении радикала у азота отношение (1) увеличивается. Заместители  $R', R''$  и  $R'''$  оказывают влияние на спектр из-за возникновения стерич. препятствий. С увеличением стерич. препятствий интенсивность бензольной полосы, как правило, уменьшается, интенсивность кетонной полосы увеличивается.

Н. Куплетская

**5Б117. Физические свойства органических тионов. Часть I. Электронные спектры поглощения азотосодержащих тионовых соединений.** Janssen M. J. Physical properties of organic thiones. Part I. Electronic absorption spectra of nitrogen-containing thione compounds. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 5, 454–463 (англ.).—Сняты спектры поглощения незамещенных тиоацетамидов (I), дитиокарбаматов (II), тиомочевин (III) и тиокарбаматов (IV) и замещенных с одной или двумя метильными группами у азота в p-рах конц.  $H_2SO_4$ , этаноле, диэтиловом эфире и углеводородах. У всех соединений имеются 4 типа полос: 1) малоинтенсивные полосы ( $lg \epsilon = 1-2$ ) в области 280–360 мμ, которые исчезают в  $H_2SO_4$  и сдвигаются в коротковолновую сторону с увеличением полярности p-рителя, принадлежат переходам  $n \rightarrow \pi^*$ ; 2) интенсивные полосы с  $lg \epsilon \approx 4$  (для I и IV в области 210 мμ для II 275 мμ и для III 240 мμ), сдвигающиеся в коротковолновую сторону с увеличением полярности p-рителя, связаны с поглощением группы  $N=C=S$ ; 3) полосы в области 240–250 мμ у II, не сдвигающиеся в  $H_2SO_4$  и слабо сдвигающиеся в коротковолновую сторону с увеличением полярности p-рителя, связаны с наличием группы  $S=C=S$ ; 4) полосы  $\sim 220$  мμ, мало зависящие от p-рителя и исчезающие в  $H_2SO_4$ . Для всех исследованных групп в-в соединения, содержащие монометильную группу, поглощают в более коротковолновой области, чем соединения с диметиламиногруппой или со свободной аминогруппой. Спектр тетраметилмочевины отличается от спектров других тиомочевин, что объясняется неплоским строением молекулы.

Н. Куплетская

**5Б118. Спектрофотометрическое изучение 2,4-динитрофенилгидразонов некоторых дикарбонильных соединений.** Jones Louis A., Hancock C. Kinney. Spectrophotometric studies of the 2,4-dinitrophenylhydrazones of some dicarbonyl compounds. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 1, 105–107 (англ.).—Исследованы УФ- и видимые спектры поглощения моно- (Ia) и бис-2,4-динитрофенилгидразонов (Ib) 1,2- и 1,4-дикарбонильных соединений и Ib 1,5- и 1,6-дикарбонильных соединений в p-рах хлороформа и спирт. щелочи. Несоответствие спектров Ia 1,2-дикарбонильных соединений со спектрами Ia и Ib монокарбонильных соединений объясняется влиянием электроотрицательной ацильной группы на энергию возбужденного состояния молекулы. В спектрах Ib 1,2-дикарбонильных соединений в хлороформе имеются две полосы, которые принадлежат двум различным возбужденным состояниям молекулы. Положение этих полос не изменяется в зависимости от присоединенных к карбонильным группам радикалов, что вызвано стерич. препятствиями в Ib 1,2-дикарбонильных соединениях, имеющих  $\pi$ -син-строение. В щел. p-рах влияние стерич. препятствий на спектры увеличивается и интенсивность полос изменяется при изменении заместителей. При введении двух метиленовых групп и более между карбонилами спектры Ib приближаются к спектрам соответствующих Ia и Ib монокарбонильных соединений.

Н. Куплетская

**5Б119. Исследование спектров поглощения некоторых производных бензола в ближней ультрафиолетовой области.** Гальперн Г. Д., Кусаков М. М., Шиманко Н. А., «Тр. Ин-та нефти. АН СССР», 1950, 13, 11–28.—Исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области для алкильных, циклопентильных и циклогексильных производных бензола в виде эквимольных p-ров в спектрально чистом изоктане. Показано, что спектры поглощения высших алкилбензолов с удлиненными, разветвленными и циклич. заместителями в бензольном кольце отличаются от спектров метилбензолов небольшими смещениями отдельных полос спектра, умеренными изменениями их интенсивности и некоторыми деформациями контура полос. Общий вид спектра зависит в основном от числа и положения заместителей в бензольном кольце. Наиболее смещены в длинноволновую сторону спектры циклопентильных производных бензола. Интенсивность спектров возрастает по мере введения новых алкильных или циклоалкильных заместителей. Относительно наибольшей интенсивностью отличаются спектры углеводородов с пара-положением заместителей. Замена метильных заместителей более тяжелыми алкильными или циклоалкильными приводит к заметному смещению коротковолнового края полос поглощения в длинноволновую сторону.

И. Руденская

**5Б120. Спектры поглощения и основность фенантролинов и родственных соединений.** Perka P., H.-H., Köhler H. Absorptionsspektren und Basizität der Phenanthroline und verwandter Verbindungen. «Elektrochem.», 1960, 64, № 3, 365–373 (нем.).—В области 200–500 мμ сняты спектры поглощения p-ров ( $10^{-4}$  моль/л) в зависимости от pH среды 5,6- и 7,8-бензохинолина, 1,5- и 4,5-фенантролина, 2,7-диметил-, 2,4,5,7-тетраметил-, 2,7-диметил-4,5-диметокси-, 2,7-метил-4,5-диоксифенантролинов-1,8. Установлено, что изменение спектра фенантра в результате введения гетероциклич. N-атомов является менее специфичным, чем в случае нафталин-хинолин. Из зависимости спектров от pH вычислены значения pK для всех равновесий (в том числе и для лежащих в области кислотной функции Гамметта). Из температурной зависимости pK определены значения  $\Delta G_{20}$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . На основе полученных результатов обсуждается строение рассматриваемых соединений.

В. Коряжкин

**5Б121. Исследование поглощения некоторых цинхиновых алкалоидов и их продуктов восстановления в ультрафиолетовой области.** Popli S. P., Dhai M. M. Ultraviolet absorption study of some cinchon alkaloids and their reduction products. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 1, B29–B30 (англ.).—Найдено, что исследование УФ-спектров цинхиновых алкалоидов (I) и их восстановленных производных (II) дает возможность быстро и надежно характеризовать эти соединения. Метод основан на изменении поглощения хромофора (ароматич. системы I) в зависимости от производимых хим. изменений. Приведена таблица значений  $\lambda(\text{макс.})$  и  $\epsilon(\text{макс.})$  ряды I и II в 98%-ном спирте и в 0,1 н. p-ре HCl.

Э. М.

**5Б122. Спектр поглощения йодида-иона в водном растворе в дальней ультрафиолетовой области.** Jorner Joshua, Raz Baruch, Stein Gabriel. The far u.v. absorption spectrum of the iodide ion in aqueous solution. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 9, 1273–1275 (англ.).—Исследованы УФ-спектры поглощения водн. p-ров KI до 188 мμ. В спектрах наблюдаются две полосы поглощения с  $\lambda(\text{макс.})$  194 и 226 мμ. Для каждой полосы определены силы осцилляторов (0,27 для полосы 194 мμ и 0,25 для полосы 226 мμ) в зависимости от t-р. Предполагается, что полосы принадлежат атомам I в состояниях  $^2P_{1/2}$  или  $^2P_{3/2}$ , образующимся после возбуждения.

Б. Кинко

**5Б123. Спектроскопические данные о глубине окраски акридинов, замещенных у углерода в позо-**

жении 9. I  
строение 9  
Zan  
Telfarbigke  
Problem de  
Frage der  
Oxytyl  
331–437  
(200–600 мμ)  
CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>  
сифенил  
линостири  
стрил),  
акридинов,  
таже пол  
соединений  
38 000 см<sup>-1</sup>  
заместител  
может быт  
области. О  
нается, по  
той взаим  
с сис  
I и II в н  
диче от  
1960, № 16  
5Б124.  
трафиолет  
альную  
Ach yut  
sis of near  
aining sc  
J. Scient.  
3128 (ант  
ого альде  
–15 до 2  
30 см за  
интенсивн  
тенсивная  
а остальных  
основных  
600, 654, 9  
373, 458, 6  
анл. Часть  
серхнем с  
частот ко  
сследования  
I см. РК  
5Б125.  
дифенила  
месте  
ский В.  
1960, 133,  
щения эт  
амина  
А–элек  
мета-по  
сти введе  
замещени  
РКХим.  
для Н, С  
=0, –8,  
СН<sub>3</sub> обь  
фенила.  
заблудал  
плотезу  
ствия ВК  
фле; В  
та NO<sub>2</sub>.  
5Б126.  
растворы  
акул. И  
до 6 об  
2 Химия

9. III. О планарности этих соединений и о строении 9-(*n*-оксифенил)- и 9-(*n*-оксистирил)-акридинон. Zanker Valentin, Reichel Anton. Zur Tieffarbigkeit 9-substituierter Acridine. III. Beitrag zum Problem der Planarität dieser Verbindungen und zur Frage der Konstitution des 9-(*p*-Oxyphenyl)- bzw. 9-(*p*-Oxystyril)-acridins. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 3, 431—437 (нем.).—Исследованы спектры поглощения (200—600 мμ) *p*-ров ( $10^{-4}$  M) в  $C_2H_5OH$  (или  $C_2H_5OH + CH_3OCH_3$ ) при  $-183^\circ$  производных акридина: 9-(*n*-оксифенил)- (I), 9-(*n*-метоксифенил)-, 9-(*n*-диметил-аминостирил)-, 9-(*n*-диметиламинофенил)-, 9-(*n*-амино-стирил)-, 9-(*n*-оксистирил)- (II), 9-(*n*-метоксистирил)- акридинов, их катионов и некоторых анионов. Изучены также поляризационные спектры флуоресценции этих соединений. Полосы, расположенные в области 32 000—38 000  $cm^{-1}$ , должны быть отнесены к поглощению заместителем в положении 9, так что главная полоса заместителя по-прежнему лежит в УФ-области и не может быть ответственной за поглощение в видимой области. Окраска рассматриваемых акридинов вызывается, по мнению авторов, новой полосой, обусловленной взаимодействием л-электронной системы заместителя с системой акридинового кольца. Показано, что I и II в нейтр. среде существуют в оксиформе, в отличие от 9-оксиакридина. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 16, 62261. В. Коряжкин

5Б126. Анализ полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области молекул, содержащих карбонильную группу. Часть III. Кротоновый альдегид. Achyuta Rao I., Ramakrishna Rao V. Analysis of near ultraviolet absorption bands of molecules containing carbonyl group. Part III. Crotonaldehyde. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 4, B121—B123 (англ.).—В спектре поглощения паров кротонического альдегида в области 2950—4080 Å при  $t$ -рахе от  $-15$  до  $250^\circ$  и длинах поглощающего слоя 75, 150 и 300 см зарегистрировано около 140 полос с максим. интенсивностью в области 3150—3600 Å. Наиболее интенсивная полоса 26 489  $cm^{-1}$  принята за полосу 0—0, а остальные полосы интерпретированы с помощью основных частот колебаний (в  $cm^{-1}$ ): 207, 449, 569, 690, 654, 956, 1072, 1180, 1329, 1721 в нижнем и 182, 231, 379, 458, 655, 793, 876, 997, 1100, 1346 в верхнем состоянии. Частота 1346  $cm^{-1}$  отнесена к вал. кол.  $C=O$  в верхнем состоянии. Проведена корреляция найденных частот колебаний с частотами, полученными при исследованиях спектра комб. расщ. и ИК-спектра. Часть II см. РЖХим, 1958, № 16, 52655. В. Юнгман

5Б125. Спектры поглощения производных 4- $NO_2$ -дифениламина. О влиянии электронодонорных групп в месте и алкилирования NH-группы. Измайлский В. А., Нуридзян К. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 594—597.—Исследованы спектры поглощения этанольных  $p$ -ров 30 производных 4- $NO_2$ -дифениламина с целью проверки влияния группы  $A^2$  (А и  $A_1$ —электронодонорные хромофорные компоненты) в мета-положении и влияния нарушения копланарности введенным в NH алкила на спектры  $n-A_2^2$ - и  $m-A_2^2$ -замещенных в системах  $O_2NC_6H_4-NH-C_6H_4-A^2$  (РЖХим, 1958, № 20, 67416). При алкилировании NH для  $H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $iso-C_3H_7$  соответственно  $\Delta\epsilon = 0, -8, -3, -5$  м. Сильный гипсохромный эффект  $CH_3$  объясняется нарушением копланарности ядер фенила. При введении  $n^2-A^2$  в  $n^2-O_2NC_6H_4N(CH_3)C_6H_5$  наблюдался батохромный эффект. Это подтверждает гипотезу о наличии только индуктивного взаимодействия ВКА и  $A^2K$  (т. е. двух ядер в приведенной выше формуле; В—электрофильная хромофорная компонента  $NO_2$ , К—сопряженная система). Л. Белянский

5Б126. Современное состояние вопроса о влиянии растворителя на спектры сложных органических молекул. Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колбков В. П., Кочемировский А. С., Резни-

кова И. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 5, 596—597. Дискус., 598—600.—Предлагается механизм влияния  $p$ -рителя на электронные спектры сложных органич. молекул, определяющий разный ход изменения спектров поглощения и флуоресценции. При поглощении энергии межатоомные расстояния (МР) сохраняются прежними по принципу Франка—Кондона. Однако в возбужденном состоянии эти МР не будут равновесными. Энергетич. уровень такого состояния лежит выше равновесного, последующая релаксация приводит к уменьшению электронной энергии. Этим определяется часть стока сдвига. Другая часть сдвига определяется тем, что при излучении переход происходит из возбужденного состояния с равновесным МР на основное, где эти МР снова будут неравновесными. Таким образом, энергия возбуждения есть сумма энергии чисто электронного перехода и энергии франк-кондоновской добавки, а энергия излучения равна их разности. В различных  $p$ -рителях изменения равновесных МР в основном и возбужденном состояниях происходят неодинаково. Если рост полярности  $p$ -рителя приводит к увеличению различия в равновесных МР, то это повлечет за собой увеличение стока сдвига. Такое объяснение сходно с объяснением Липшера (РЖХим, 1957, № 21, 68175; 1958, № 23, 76388), но предполагает значительно меньшее влияние жесткости среды. В. Коряжкин

5Б127. Стерические эффекты в ди- и триарилметанах. Часть I. Электронные спектры поглощения *o*-метилпроизводных гидролового синего Михлера и кристаллического фиолетового; конформационные изомеры кристаллического фиолетового. Barker C. C., Bride M. H., Stamp A. Steric effects in di- and triarylmethanes. Part I. Electronic absorption spectra of *o*-methyl derivatives of Michler's hydrol blue and crystal violet; conformational isomers of crystal violet. «J. Chem. Soc.», 1959, Dec., 3957—3963 (англ.).—Исследованы спектры поглощения  $p$ -ров гидролового синего (ГС) и кристаллического фиолетового (КФ) и их ортометилпроизводных. Максимумы поглощения (мμ) имеют в уксуснокислых  $p$ -рах следующие значения (в скобках показаны величины мол. поглощения  $\epsilon \cdot 10^{-4}$ ): для КФ 589 (11,7); 305 (2,6); для замещенных КФ: 2-метил- 597 (11,0); 305,5 (2,3); 2,2'-диметил- 605 (10,3); 308 (2,3); 2,2'-триметил- 614 (10,0); 309 (2,1); 2,6-диметил- 616 (11,2); для ГС 607,5 (14,8); для замещенных ГС: 2-метил- 614,5 (13,0); 2,2'-диметил- 623 (12,1); 2,2', 6,6'-тетраметил- 649 (5,5). Стерич. эффекты подтверждают, что молекула ГС в результате увеличения угла связи фенил—углерод—фенил приближается к моноплапарности. Первая полоса тетраметилпроизводного ГС обнаруживает батохромное смещение и снижение интенсивности в результате взаимодействия двух внутренних метильных групп. Производные КФ обнаруживают по мере увеличения числа метильных групп постепенное увеличение батохромного смещения характеристики. полос поглощения и снижение их интенсивности. У 2,6-диметилзамещенного КФ батохромное смещение (на метильную группу) повышено, а интенсивность поглощения—увеличена, что обусловлено наличием поворота кольца диметиламиноксила и концевой заряда на двух диметиламинофенильных кольцах. Обсуждены соображения о наличии конформного изомера КФ. Л. Белянский

5Б128. Спектры поглощения азокрасителей. I. Спектры азокрасителей—производных 4-окси- и 4-ацетоксибензола. Skulski Lech, Urbanski Tadeusz. O widmach absorpcji barwników azowych. I. Widma barwników azowych pochodnych 4-hydroksy- i 4-acetoksyazobenzenu. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 141—157 (польск.; рез. русск., англ.).—Синтезированы и очищены 17 препаратов азокрасителей производных 4-окси- и 4-ацетоксибензола; исследованы спектры поглощения их  $p$ -ров в 95%-ном спирте в диапазоне



200—1500 мк. Установлено, что электроноакцепторные группы, расположенные в орто-положении к фенольным группам молекул красителей  $X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-YOH$  (I) (где  $X=H, NO_2$  и  $Y=CHO, COOH, NO_2$ ), вызывают гипсохромный сдвиг первичной полосы поглощения. Спектры поглощения большей части красителей типа I обнаруживают коротковолновую полосу поглощения ( $\sim 260$  мк), отсутствующую у красителей типа  $X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH$ . Эта полоса отнесена авторами за счет более короткой системы сопряжения. Л. Белецкий

**5Б129.** Поляризационные спектры поглощения некоторых цианиновых сенсибилизирующих красителей. Ляйков К. С., Семенченко И. В. «Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1960, 5, № 3, 161—167.—Для исследования пространственных характеристик процесса поглощения света красителями (К) изучены спектры поглощения растяннутых пленок из поливинилового спирта (ПС) и поливинилацетата (ПА), окрашенных 1,1'-диэтилхино-(2,2')-цианинхлоридом (I), и 3,3'-диметил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакробоцианинхлорида (II) в конц-ях порядка 0,1—0,02 моль/дм<sup>3</sup>. Молекулы этих К поглощают преимущественно свет с Е, параллельным длинной оси молекулы. Измеренный дихроизм полос поглощения в видимой части достаточно близок к 1, что позволяет моделировать молекулы этих К линейными осцилляторами, направленными вдоль длинной оси молекулы. В УФ-области спектра у I измеренный дихроизм ниже, чем в видимой области. В ПС и ПА, содержащих I в конц-ях 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, образуются J-агрегаты К, характеризующиеся интенсивной полосой поглощения. К II в ПА не образует J-агрегатов. При растяжении окрашенных пленок максимумы J-полос сдвигаются гипсохромно примерно на 100 см<sup>-1</sup>. В растянутой ПА J-агрегаты I характеризуются следующими полосами поглощения: J-полоса с  $\lambda(\text{макс.})$  578 мк, поляризованная вдоль оси J-агрегата; полосы с  $\lambda(\text{макс.})$  500 и 537 мк, направленные поляризации которых составляет с осью J-агрегата угол  $> 54^\circ 40'$ . В растянутой ПС поглощается преимущественно свет с Е, параллельным направлению растяжения, т. е. оси J-агрегата. В спектре поглощения J-агрегатов II полосы, поляризованные под большим углом к осям агрегатов, отсутствуют. Л. Белецкий

**5Б130.** Спектры поглощения красителей в растворе и сорбированных целлюлозой. Павлюченко М. М., Гилевич М. П. «Тр. Хим. фак. Белорусск. ун-та, Минск, 1960, 3—12.—Изучены спектры поглощения (СП) водн. р-ров двух серий красителей (К): прямых — алого, чисто-голубого, синего КМ, красного 2С и зеленого ЖХ и основных — аурамина, метиленового голубого, мадагаскского зеленого и хризидина и сопоставлены с СП окрашенных (теми же К) целлофановых пленок (ЦП) и монокарбоксилцеллюлозы (МП). Сорбция прямых К ЦП характеризуется bathochromными сдвигами длинноволновых полос — наибольшим (40 мк) у чисто-голубого и наименьшим (10 мк) у алого и зеленого. У чисто-голубого на пленке наблюдается раздвоение длинноволнового максимума (что объясняется возможной агрегацией частиц К). Коротковолновые максимумы смещаются только для чисто-голубого и зеленого. Изменяется также соотношение максимумов поглощения характеристич. полос в р-рах и на пленках. После обработки ЦП 18%-ным NaOH (и красения в р-ре, содержащем 18-ный NaOH + 4 г/л К) наблюдался гипсохромный эффект. Сорбция основных К на ЦП также характеризуется bathochromным сдвигом длинноволновой полосы ( $\sim 10$  мк); коротковолновая полоса не смещается. Сорбция основных К существенно увеличивается на МП и ее солях (свинцовой, кадмиевой и кальциевой). Данные об очистке К, использованных для опытов, не приведены. Л. Белецкий

**5Б131.** Влияние температуры на электронные спектры сложных молекул в растворах. Пякулик Л. Г. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 5, 572—576. Дискус., 576.—Исследованы спектры поглощения и флуоресценции р-ров семи фталимидов и некоторых красителей при разных т-рах. В качестве р-рителей использованы жидкие (разные спирты, глицерин, глицоль, циклогексанон) и твердые среды (желатин, сахар, крахмал, органич. стекло, пленка нитроцеллюлозы). Для изученных соединений наблюдается при понижении т-ры эффект смещения полос к частоте электронного перехода. В р-рах в твердых средах сдвиг обеих полос примерно одинаков и порядка 200 см<sup>-1</sup>. Спектры флуоресценции фталимидов в жидких средах при охлаждении испытывают гораздо больший сдвиг к частоте электронного перехода, чем спектр поглощения. Как показывают поляризационные измерения, основная часть сдвига происходит после затвердевания р-ра. Наблюдавшийся эффект связывают с изменением вероятностей электронноколебательных переходов. Решающая роль в изменении переходов принадлежит р-рителю. Эффект смещения полос не удается связать просто с изменением  $\epsilon$ - и  $\eta$ -среды, как это сделано ранее (РЖХим, 1960, № 7, 25404). Р. Н.

**5Б132.** Термохромизм двух дисульфидов. Davis Robert Earl, Perrin Charles. Thermochromism of two disulfides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1590—1594 (англ.).—Исследовано изменение спектров поглощения 2,2'-дибензотиазолилдисульфида (I) и тетрамелитиурамдисульфида (II) в р-ре декалина при изменении т-ры от 25 до 100°. Термохромизм приписывался ранее радикальному распаду в-в. Этому противоречит тот факт, что оба исследуемых соединения подчиняются закону Бера и при 100 и 25° в широком интервале конц-й. Кроме того, были вычислены возможные максим. конц-й радикалов, образующихся при разложении I и II, и показано, что происходящие изменения в спектре не могут быть вызваны присутствием этих радикалов. Авторы объясняют термохромизм переходом части молекул в основном электронном состоянии на более высокие колебательные уровни при повышении т-ры, что вызывает уширение полос поглощения. На основании квантовоомеханич. и термодинамич. данных установлено, что при разложении II сера образуется не в виде «атомной серы» S, а в виде S<sub>8</sub>. Н. Куплетская

**5Б133.** Спектры поглощения тонких слоев нитробензола, смачивающих стекло. Поповский Ю. М. «Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та», 1959, вып. 20, 27—29.—Спектр нитробензола (I), помещенного между стеклянными пластинками, исследован в области 460—720 мк при толщинах слоя 2; 0,11 и 0,02 мм. Изменения в спектре объясняются взаимодействием молекул I с активными центрами стеклянной поверхности и появлением вследствие этого преимущественной ориентации в пристеночном слое. В. Коржакин

**5Б134.** Расчет моделей молекул на электронно-счетных машинах. I. Теория и программирование. Schmid Erich W. Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. I. Theorie und Programmierung. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 4, 533—541 (нем.).—Описаны общие принципы устройства и приведены блок-схемы двух программ для цифровой машины PERM (Мюнхен). Первая программа представляет собой результат дальнейшей разработки ранее составленной программы LR2 (РЖХим, 1959, № 13, 44808) и предназначена для вычисления собственных частот и формы колебаний молекул на основе заданной модели. Программа рассчитана на наиболее общий случай потенциала взаимодействия и пригодна для любых молекул с числом независимых колебаний, не превышающим 20. Находящаяся в процессе подготовки вторая программа служит для итерационного определения поправок к силовым постоянным на осно-



их значений «нулевого приближения» и эксперим. значений частот. Процесс последовательных приближений основан на применении метода возмущений. В случае совпадения числа силовых постоянных и измеренных частот возможна неоднозначность решения, для устранения которой в программе применен вариант метода наименьших квадратов. А. Левин

5Б135. Применение теории симметрии к вращательным уравнениям и к уровням внутримолекулярных крутильных колебаний молекул с двумя эквивалентными метильными группами. Myers Rollic J., Wilson E. Bright, Jr. Application of symmetry principles to the rotation-internal torsion levels of molecules with two equivalent methyl groups, «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 186—191 (англ.).—Рассматривается классификация по симметрии вращательных состояний молекул типа  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  с учетом взаимодействия вращения молекулы с внутренними крутильными колебаниями групп  $\text{CH}_3$ . Гамильтониан системы включает пять моментов кол-ва движения и их перекрестные произведения (три момента жесткой молекулы и два момента метильных групп) и потенциальную энергию, зависящую от угла поворота  $\text{CH}_3$  относительно оси симметрии третьего порядка. Этот гамильтониан инвариантен относительно группы симметрии  $I$ , тождественной с прямым произведением групп  $C_{3v} \times C_{3v}$ . Формальная группа симметрии  $D_2$  жесткого асимметрич. ротатора является подгруппой группы  $I$ . Рассчитаны характеры и представления группы  $I$ , выяснена симметрия полной волновой функции молекулы, приближенно аппроксимированной произведением функций внутренних крутильных колебаний и вращения жесткого остова. Это позволяет сформулировать правила отбора для матричных элементов взаимодействия с крутильными колебаниями и рассчитывать это взаимодействие во втором порядке. Рассчитаны ядерные статистич. веса волновых функций, отвечающих неприводимым представлениям группы  $I$ . Е. Никитин

5Б136. Вычисление силовых постоянных потенциальной функции Юри — Бредли для плоских молекул типа  $\text{XY}_2$ . Janz George J., Mikawa Yukio. The evaluation of Urey — Bradley force constants in planar  $\text{XY}_2$  type molecules. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 5, № 2, 92—100 (англ.).—Используя функцию потенциальной энергии Юри — Бредли, вычислены силовые постоянные молекул и ионов  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{BO}_3^{3-}$ . Отмечена связь между силовыми постоянными отталкивания и межатомными расстояниями несвязанных атомов ряда соединений, содержащих кислород или хлор. В указанную эмпирич. закономерность хорошо укладываются  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ . А. Мальцев

5Б137. Анализ нормальных координат и силовых постоянных тионилгалогенидов. Cotton F. A., Norricks W. D., Jr. Normal co-ordinate analysis and force constants for thionyl halides. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 3, 358—362 (англ.).—По оптическим частот колебаний молекул  $\text{F}_2\text{SO}$  (I),  $\text{Cl}_2\text{SO}$  (II),  $\text{Br}_2\text{SO}$  (III) вычислены силовые постоянные, для которых получены следующие численные значения  $10^4 \text{ дин см}^{-1}$ : I.  $\text{S}=\text{O}$  11,0;  $\text{S}-\text{X}$  3,77;  $\text{X}-\text{S}-\text{O}$  0,572;  $\text{S}-\text{S}-\text{X}$  1,37; коэф. взаимодействия валентных колебаний равен 0,14; коэф. взаимодействия деформационных колебаний и коэф. взаимодействия валентных и деформационных колебаний типа симметрии  $A''$ , равный нулю. Соответствующие значения для II: 9,69; 1,90; 0,446; 0,261; 0,47; 0,047; 0,016; для III: 7,80; 1,61; 1,506; 0,212; 0,35; 0,024; 0,0375. На основании расчета предложено следующее отношение частот: I  $A'$ , 1333 : 0; 806,  $\text{S}-\text{X}$  симм., 530, симм. деф. кол., 410,  $\text{S}-\text{X}$ ;  $A''$ , 748,  $\text{S}-\text{X}$  антисимм., 390 антисимм. деф. кол. Соответствующие значения для II: 1251, 492, 344, 94, 455, 284; для III 1124, 405, 267, 120, 379, 223. М. Ковнер

5Б138. Расчет средних амплитуд колебаний циклопропана по электронографическим и спектроскопическим данным. Almenningen A., Bastiansen O., Cyvin S. J., Skancke P. N. Mean amplitudes of vibration of cyclopropane from electron diffraction and spectroscopic calculations. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 959—960 (англ.).—В дополнение к предыдущей работе (РЖХим, 1958, № 17, 56398) приводятся результаты более строгого расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний пар атомов в молекуле циклопропана, при использовании электронографич. данных и силовых постоянных, определенных спектроскопически. В. Спирidonov

5Б139. Среднеквадратичные колебательные амплитуды некоторых тетрагалогенов. Long D. A., Seibold E. A. Root-mean-square amplitudes of vibration in some group 4 tetrahalides. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1105—1109 (англ.). На основе потенциальной функции в форме Юри-Бредли-Симанотти по известным частотам колебаний рассчитаны среднеквадратичные колебательные амплитуды изменений межатомных расстояний  $\text{M}-\text{Hal}$  и  $\text{Hal}-\text{Hal}$  в молекулах  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ . Среднеквадратичные амплитуды внутренних колебательных координат находятся из средних квадратов амплитуд, которые задаются матрицей  $R^2 = LQQL^T$ , где  $Q$  — столбцовая матрица нормальных координат и  $L$  — матрица перехода от нормальных координат к внутренним ( $R = LQ$ ).  $R^2$  — квадратная матрица, диагональные элементы которой представляют собой квадраты амплитуд колебательных координат. Матрица  $L$ , как обычно, определяется из решения соответствующей механич. задачи. Необходимые для определения  $R_i^2$  значения  $Q_i^2 = (h/8\pi^2 \nu_i) \cot h \times (h\nu_i/2kT)$ . Полученные численные данные сопоставлены с данными электронографич. исследований среднеквадратичных амплитуд тех же молекул. Полученное в некоторых случаях расхождение объяснено неправильным выбором силового поля молекулы. Отмечается, что результаты электронографич. измерений могут быть использованы в качестве дополнения к расчетам среднеквадратичных амплитуд их колебательных спектров. Л. Грибов

5Б140. О расчетных формулах для интенсивностей в инфракрасных спектрах молекул. Снегирев Б. Н., Ковнер М. А. «Оптика и спектроскопия», 1960, 8, № 6, 880—881.—Из ф-лы Феригле и Вебера (РЖХим, 1956, № 6, 15305) для тензора производных поляризуемости молекулы по нормальным координатам  $Q$  получена ф-ла для вычисления компонент вектора производных дипольного момента молекулы по  $Q$ . Показано, что из этой ф-лы путем некоторых преобразований может быть получена ф-ла Грибова (РЖХим, 1960, № 3, 7810) для изменения дипольного момента молекулы при нормальных колебаниях. Обсуждаются возможности практич. расчетов по обеим ф-лам. М. Ковнер

5Б141. Нормальные колебания метиламина. Yamaguchi Akiko, «Нихон кагаку заасси, Nippon Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1959, 80, № 10, 1105—1109, А-88 (японск.; рез. англ.).—В приближении потенциального поля Юри — Бредли выполнен анализ нормальных колебаний молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . На основании этого анализа сделано отнесение основных частот колебаний молекул  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ND}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NH}_2$  и  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ , причем вычисленные значения частот удовлетворительно согласуются с измерениями, сделанными ранее (РЖХим, 1957, № 22, 70911). Вычислено распределение потенциальной энергии колебаний по координатам симметрии. В. Юнгман

5Б142. Колебательные спектры алкоксисиланов и силоксанов. II. Колебания групп  $\text{SiO}_4$  в спектрах тетраалкоксисиланов. Лазарев А. Н. «Оптика и спектро-

«скопия», 1960, 8, № 4, 511—515.—Изучены колебательные спектры тетраметоксисилана (I), тетраэтоксисилана (II), *n*-тетрапропоксисилана и *n*-тетрабутоксисилана. Проведено отнесение частот в спектрах I и II к предположениям симметрии  $V_4$ . Наиболее точно отнесены частоты группы  $\text{SiO}_4$ . Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 20, 66568.

А. Симонов  
5Б143. Внеплоскостные колебания соединений ароматического ряда. Кайто Юдзо. «Кагаку-но рёики, Kagaku-no yoiiki, J. Japan. Chem.», 1959, прилож. № 38, 1—32 (японск.).—Обзор. Библ. 54 назв.

5Б144. Интенсивности в спектре комбинационного рассеяния. Амплитуды колебаний и силовое поле тетрагалогенидов элементов подгруппы IVB. Chantry G. W., Woodward L. A. Raman intensities: vibrational amplitudes and force fields of tetrahalides of group 4B. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1110—1116 (англ.).—В приближении теории Волькенштейна с использованием эксперим. данных по относительным интенсивностям линий в спектре комб. расс. произведены вычисления элементов матрицы  $L$  для тетраэдрич. молекул  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$  и  $\text{SnBr}_4$  и всех гармонич. силовых постоянных. Проверка результатов расчета производилась путем сопоставления вычисленных амплитуд колебаний с эксперим. значениями, определенными методом дифракции электронов. Во всех случаях достигнуто удовлетворительное согласие опыта с теорией. Отмечается, что в случае  $\text{SnCl}_4$  значения амплитуд, вычисленных с помощью Юри — Бредли, расходятся с опытными. Это показывает, что примененное в расчете силовое поле, предложенное Волькенштейном, является лучшим приближением.

В. Александрия  
5Б145. Спектры комбинационного рассеяния иона  $\text{OsO}_3\text{N}^-$ . Woodward L. A., Creighton J. A., Taylor K. A. The Raman spectrum of the osmium ion. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 9, 1267—1272 (англ.).—Измерены частоты и степени деполаризации линий в спектре комб. расс. водн. р-ров  $\text{NaOsO}_3\text{N}$  и определены частоты основных колебаний иона  $\text{OsO}_3\text{N}^-$  (I) (в  $\text{см}^{-1}$ ): 309 ( $\nu_3$ ,  $a_1$  и  $\nu_6$ ,  $e$ ; деф. кол.  $\text{OsO}_3$ ), 372 ( $\nu_5$ ,  $e$ , веерные кол.  $\text{Os}-\text{N}$ ), 871 ( $\nu_4$ ,  $e$ , асимм. вал. кол.  $\text{OsO}_3$ ), 897 ( $\nu_2$ ,  $a_1$ , симм. вал. кол.  $\text{OsO}_3$ ) и 1021 ( $\nu_1$ ,  $a_1$ , вал. кол.  $\text{Os}-\text{N}$ ). Рассчитаны силовые постоянные I и изозлектронного  $\text{OsO}_4$  для модели валентных сил. Силовая постоянная связи  $\text{Os}-\text{O}$  (6,75  $\text{мдн/Å}$ ) меньше соответствующей величины для  $\text{Os}-\text{N}$  (7,95) и  $\text{Os}-\text{O}$  в  $\text{OsO}_4$  (7,96).

В. Александрия  
5Б146. Исследование спектра комбинационного рассеяния карбонила никеля в жидком состоянии и в растворах. Bigorgne Michaël. Etude du spectre de diffusion du nickel carbonyle à l'état liquide et en solution. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 3, 355—357 (франц.).—Измерены частоты и определены состояния поляризации линий в спектрах комб. расс. жидкого тетракарбонила никеля (I) (при  $-28^\circ$ ) и его р-ров в *n*-пентане (при  $-55^\circ$ ). Обнаружены три новые линии в спектре: 420, 545 и 2001  $\text{см}^{-1}$  (жидк. I). Кроме того, установлено, что интенсивная линия 79  $\text{см}^{-1}$  состоит из двух компонент. Линия 420  $\text{см}^{-1}$  соответствует разрешенному в ИК-спектре колебанию  $\nu_6$ , а линия 2001  $\text{см}^{-1}$  отнесена к колебанию  $\nu(\text{C}^{12}-\text{O})$  (E) изотопной молекулы  $\text{Ni}(\text{C}^{13}-\text{O})(\text{C}^{12}-\text{O})$ .

В. Александрия  
5Б147. Влияние межмолекулярного взаимодействия на интенсивность линий комбинационного рассеяния света углеводородов. Халилов А. Х., Рзаева С. З. «Азерб.ССР Елм.ләр Акад. хәбәрләри. Физ.-ријазијат в. техн. елм.ләр сер., Изв. АН Азерб.ССР. Сер. физ.-матем. и техн. н.», 1960, № 2, 79—84 (рез. азерб.).—Исследована концентрационная зависимость интенсивности линий в спектрах комб. расс. бинарных смесей, одной из компонент которых является бензол (I), хлорбензол (II) или толуол (III), другой — хлороформ,  $\text{CCl}_4$ , ацетон или гентан. Установлено наличие отклонений

значений интенсивности линий I, II, III от линейной зависимости, достигающих 10% и больше. При этом до некоторого значения концентрации интенсивность линий растет быстрее, чем по линейному закону, а при более высоких концентрациях — медленнее. Эти отклонения предположительно обусловлены взаимным влиянием молекул одного или разных в-в.

В. Александрия  
5Б148. Инфракрасный спектр поглощения и применение его для изучения строения молекул. Миядзава Тацуо. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1960, 15, № 3, 185—193 (японск.).—Обзор. Библ. 40 назв.

5Б149. Длины волн большой точности в инфракрасной области. Rank D. H., Skorinko George E., Eastman D. P., Wiggins T. A. Highly precise wavelengths in the infrared. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 4, № 6, 518—533 (англ.).—Составлены таблицы измеренных и вычисленных волновых чисел и длин волн в вакууме и в стандартных условиях линий P- и R-ветвей полос 001—000, 002—000, 101—000 и 010—000 молекулы  $\text{HC}^{12}\text{N}$  и полос 1—0 и 2—0 молекулы CO. Вычисленные значения длин волн линий рекомендуются в качестве стандарта.

В. Юнгман  
5Б150. Вращательные постоянные хлористого водорода. Plyler Earle K., Tidwell Eugene D. The rotational constants of hydrogen chloride. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 717—720 (англ.).—Измерены с точностью  $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$  вращательные линии P- и R-ветвей ИК-полосы 1—0  $\text{HCl}$  и вычислены следующие значения постоянных для  $\text{HCl}^{35}$  и  $\text{HCl}^{37}$  соответственно (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu_0$  2885,981 и 2883,879;  $B''$  10,4404 и 10,4247;  $B'$  10,1366 и 10,1214;  $D''$   $5,276 \cdot 10^{-4}$  и  $5,267 \cdot 10^{-4}$ ;  $D'$   $5,219 \cdot 10^{-4}$  и  $5,202 \cdot 10^{-4}$ ;  $H'' + H'$   $2,4 \cdot 10^{-8}$  и  $2,5 \cdot 10^{-8}$ ;  $B_e$  10,5923 и 10,5764;  $\alpha$   $-0,3038$  и  $-0,3033$ ;  $B_0$   $5,305 \cdot 10^{-4}$  и  $5,300 \cdot 10^{-4}$ ;  $\beta$   $-5,7 \cdot 10^{-6}$  и  $-6,6 \cdot 10^{-6}$ . Равновесное межъядерное расстояние найдено равным  $r_e = 1,2746 \pm 0,0002 \text{ Å}$ . Все 28 вращательных линий рекомендуются для калибровки ИК-спектрометров в области 2900—3100  $\text{см}^{-1}$ .

В. Юнгман  
5Б151. Инфракрасный спектр газообразной молекулы фтористого лития (LiF). Vidale Guido L. The infrared spectrum of the gaseous lithium fluoride (LiF) molecule. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 3, 314—319 (англ.).—При  $T$  1450—1475° в печи типа Кинга было изучено ИК-поглощение и испускание парообразного LiF. В области 700—1000  $\text{см}^{-1}$  обнаружены полосы (1—0) и (2—1), анализ которых приводит к мол. постоянным (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e$   $906,2 \pm 1,5$ ;  $\omega_{eTe}$   $7,900 \pm 0,01$ ;  $B_e$   $1,378 \pm 0,010$  ( $r_e$   $1,545 \pm 0,006 \text{ Å}$ ),  $a_e$   $0,01971 \pm \pm 0,00016$ .

В. Коряжский  
5Б152. Удвоение K-типа в фосфине. Hoffman J. M., Nielsen H. H., Rao Narahari. K-type doubling in phosphine. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 1, 1597—1598 (англ.).—В спектре молекулы  $\text{PH}_3$  впервые исследовано удвоение  $R(J, 3)$  линий перпендикулярной полосы  $\nu_4$ . Это удвоение имеет величину порядка 0,1  $\text{см}^{-1}$  и отнесено главным образом за счет расширения уровня  $K = \pm 4$ ,  $l = \pm 1$  в возбужденном состоянии  $\nu_4$ , что связано с вращательным резонансом того же порядка. Получены соответствующие матричные элементы, подстановка которых в вековое уравнение приводит, в частности, к наблюдаемому расщеплению.

В. Юнгман  
5Б153. Инфракрасные спектры с высоким разрешением и строением карбониллов кобальта. Cotton F. A., Monchamp R. R. High-resolution infrared spectra and structures of cobalt carbonyls. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1882—1885 (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (I),  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{AlBr}_3$  (II),  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  (III) в области вал. кол. CO (1800—2200  $\text{см}^{-1}$ ) на спектрометре с призмами из NaCl и  $\text{CaF}_2$ . Спектры I и III получены для р-ров в гексане, спектр II — образца в парафиновом масле. При использовании призм из  $\text{CaF}_2$  широкие полосы расщепились в ИК-спектрах обнаружено большее число полос: 7, 7

5 в ИК-спектрах I—III соответственно. Появление 5 полос поглощения в ИК-спектрах I и II может быть объяснено при предположении для I одной из структур с симметрией  $C_{2v}$ . Обсуждаются причины различия числа найденных 5 полос поглощения в спектре III вместо 8 ожидаемых для конфигурации III, определенной рентгеноструктурным методом.

Ю. Харитонов

5Б154. Инфракрасные спектры  $SN_2F_2$  и  $SNF_3$ . Galup G. A., Koenig J. L. Infrared spectra of  $SN_2F_2$  and  $SNF_3$ . *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, № 4, 395—397 (англ.).—Исследованы спектры поглощения в ИК-области свежеприготовленного газообразного  $SN_2F_2$ , содержащего примесь  $SNF_3$ . В спектре, снятом через 15 час., отсутствуют полосы 1024, 941 и 391  $cm^{-1}$ , относимые поэтому к неустойчивой молекуле  $SNF_3$ . В предположении плоской конфигурации (симметрия  $C_{2v}$ ) произведено следующее отнесение полос  $SN_2F_2$  ( $cm^{-1}$ ): 1625  $\nu_6$  ( $A_1$ ); 1525  $\nu_2 + \nu_6$  ( $B_1$ ); 1405  $\nu_2 + \nu_4 + \nu_7$  ( $B_1$ ); 1330  $\nu_2 + \nu_7$  ( $B_1$ ); 1251  $2\nu_7$  ( $A_1$ ); 1150  $\nu_2 + \nu_8$  ( $B_1$ ); 1080  $\nu_2 + \nu_8 - \nu_4$  ( $B_1$ ); 883  $\nu_4 + \nu_6$  ( $B_1$ ); 864 ?; 845  $\nu_8$  ( $A_1$ ); 754  $\nu_1$  ( $A_1$ ); 725  $\nu_2$  ( $A_1$ ); 623  $\nu_7$  ( $B_1$ ); 508  $\nu_3$  ( $A_1$ ); 421  $\nu_8$  ( $B_1$ ); 70 (вычислено)  $\nu_4$  ( $A_1$ ). Высокая реакционная способность  $SN_2F_2$  ( $SNF_3$ ) вызывает помутнение окон из NaCl и CsBr, что приводит к появлению в спектре дополнительных полос около 940 и 460  $cm^{-1}$  соответственно.

В. Коряжкин

5Б155. Спектроскопические исследования конденсированных фосфатов и фосфорных кислот. VII. О кубических кристаллизующихся пирофосфатах. Steger E., Leukroth G. Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. VII. Über die kubisch kristallisierenden Pyrophosphate. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1960, 203, № 3-4, 169—176 (нем.; рез. англ.).—В области 400—1700  $cm^{-1}$  сняты спектры поглощения твердых пирофосфатов Si, Ti, Sn и Zr, а также спектр комб. расс. пирофосфата Zr. Из рассмотрения смещения полос поглощения и из ограниченной применимости правил отбора для свободного иона делается вывод, что эти соли ( $MP_2O_7$ ) с одинаковым успехом могут рассматриваться как двойные окислы ( $MO_2 \cdot P_2O_5$ ). Сообщение VI см. РЖХим, 1960, № 13, 50854.

В. Коряжкин

5Б156. О характере связи между центральным атомом и olefinом в комплексах соединений лантаноидов. Бабушкин А. А., Грибов Л. А., Гельман А. Д. «Ж. неорганич. химии», 1959, 4, № 7, 1542—1547.—Критикуется интерпретация ИК-спектров поглощения комплексов  $K[C_2H_5PtCl_3] \cdot H_2O$  (I) и  $K[C_3H_5PtCl_3] \cdot H_2O$  (II), данная ранее (РЖХим, 1954, № 12, 30233). По мнению авторов, лучшая интерпретация ИК-спектра I получается при предположении о присутствии в I циклич.

группы  $CH_2-CH_2Pt$ . Проведен расчет силовых постоянных  $k(PtC)$  и  $k(CC)$  в указанной циклич. группе для модели центральных сил при следующем отнесении частот, обнаруженных в ИК-спектре поглощения I:  $\omega_1(A_1)$  1188,  $\omega_2(A_2)$  500 и  $\omega_3(B_1)$  632  $cm^{-1}$ . Полученные значения  $k(CC) = 4,7 \cdot 10^5$  и  $k(PtC) = 3,2 \cdot 10^5$   $дин/см$  согласуются с данными для  $k(CC)$  обычных связей  $C=C$  в органич. молекулах и для  $k(PtC) = 3,3 \cdot 10^5$   $дин/см$  в комплексе  $Na_2Pt(CN)_4$  (Mathieu J. P., «J. chim. Phys., 1939, 36, 308). Для комплексов  $cis$ - и  $trans$ - $[PtNH_3COCl_2]$  получено предварительное значение  $k(PtC) = 3,3 \cdot 10^5$   $дин/см$ . ИК-спектр поглощения II сильно отличается от ИК-спектра поглощения  $C_3H_6$ -газа, причем в ИК-спектре II отсутствует большинство характеристич. частот  $C_3H_6$ . Сделан вывод, что в II двойная связь  $C=C$  в  $C_3H_6$  разорвана и также имеется

циклич. группа  $C-C-Pt$ .

Ю. Харитонов

5Б157. Инфракрасные спектры нитрилов и их комплексов с треххлористым бором. Ger-

rard W., Lappert M. F., Pyszora H., Wallis J. W. Infrared spectra of nitriles and their complexes with boron trichloride. *J. Chem. Soc.*, 1960, May, 2182—2186 (англ.).—Приведены значения частот вал. кол.  $C \equiv N$  для ряда нитрилов типа  $R-CN$  ( $R$ -группы  $CH_2Cl_2$ ) и их комплексных соединений с треххлористым бором  $R-CN \cdot BCl_3$ , где  $R$ -этильная,  $n$ -пропильная,  $n$ -бутильная (I),  $n$ -амильная, винильная, бензиловая, фенильная (II),  $n$ -нитрофенильная (III),  $n$ -хлорфенильная (IV),  $n$ -толильная (V) и  $n$ -анизильная (VI) группы. Частоты комплексов на  $80 \pm 9$   $cm^{-1}$  выше, чем у свободных нитрилов. Измерены интенсивности полосы вал. кол.  $C \equiv N$  в нитрилах I—VI и их комплексах в  $p$ -рах в  $CHCl_3$  и  $C_6H_6$ . Кроме того, для 11 из них приведены значения интенсивностей в  $p$ -рах в  $CCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3NO_2$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5NO_2$  и  $CH_3OC_6H_5$ . Интенсивность полосы  $\nu(CN)$  в комплексах практически не зависит от  $p$ -рителя и в 4—10 раз больше, чем в свободном нитриле. Интенсивность в нитрилах заметно изменяется при переходе от одного  $p$ -рителя к другому и зависит также от строения нитрила, причем наблюдается хорошая корреляция между величиной мол. коэф. поглощения и постоянной  $\sigma^+$  Брауна. Корреляция с  $\sigma^-$ -постоянной Гамметта несколько хуже. Следующие частоты отнесены к колебаниям  $B-Cl$  в алифатич. нитрилах: 777—778, 732—741 и 711—714  $cm^{-1}$ .

Б. Локшин

5Б158. Получение инфракрасных спектров сублимированных неорганических соединений и аддуктов. Szymanski Herman A., Peller Paul. Sublimation of inorganic and addition compounds for infrared spectroscopy. *Appl. Spectroscopy*, 1960, 14, № 4, 107 (англ.).—Описана методика получения сублимированных пленок для исследования ИК-спектров неорганич. соединений и аддуктов. Приведен спектр  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  и сравнивается со спектром взвеси в пуйоле. Отмечается, что комплексы амина и диоксана с галогенидами As, Sb и Ti при сублимации не разлагаются.

А. Мальцев

5Б159. Частоты колебаний металл-лиганд в органических комплексах бериллия. Funck Ernst. Metall-Ligand-Schwingungen in organischen Beryllium-Komplexen. *Z. phys. Chem. (BRD)*, 1960, 23, № 3-4, 297—299 (нем.).—Исследованы ИК-спектры поглощения твердых комплексов Be с ацетилацетонатом (I), основными и нейтр. ацетатами и форматами. Интенсивные полосы в области 720—826  $cm^{-1}$  отнесены к вал. кол. связи Be—O. Получен спектр комб. расс.  $p$ -ров I в бензоле; две линии около 700 и 443  $cm^{-1}$  отнесены соответственно к симм. вал. и симм. деф. кол. тетраэдра  $BeO_4$ . С учетом активной в ИК-спектре I частоты антисимм. вал. кол. 826  $cm^{-1}$  и при предположении частоты 380  $cm^{-1}$  для антисимм. деф. кол. рассчитаны силовые постоянные (в  $10^5$   $дин/см$ ) тетраэдра  $BeO_4$  в I  $f(BeO) = 2,57$ ,  $d(BeO) = 0,37$ ,  $f(BeO, BeO) = 0,68$ ,  $d(BeO, OBeO) - d(BeO, O'BeO') = 0,16$ ,  $\omega(BeO, OBeO) - \omega(BeO, O'BeO') = 0,12$ , где  $OBeO$  и  $O'BeO'$  в константах взаимодействия соответственно прилежащий и противолежащий углы. Повышенные значения констант взаимодействия и проявление в ИК-спектре I дополнительно полосы при 746  $cm^{-1}$ , относящейся к колебаниям тетраэдра  $BeO_4$ , указывает на отступление  $BeO_4$  от структуры правильного тетраэдра. Рассчитано приближенное значение кратности связи BeO, равное 0,85—0,87, что соответствует координационной связи Be—O.

Ю. Харитонов

5Б160. Симметрия нитрат-иона в нитратах металлов. Ferraro John R. The nitrate symmetry in metallic nitrates. *J. Molec. Spectrosc.*, 1960, 4, № 2, 99—105 (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения (в области призмы из NaCl) кристаллич. нитратов 1-, 2-, 3- и 4-валентных металлов и  $UO_2^{2+}$ . С повышением заряда катиона металла и уменьшением степени гидратации солей в ИК-спектрах проявляются частоты,



активность которых соответствует понижению симметрии группы  $\text{NO}_3^-$  от  $D_{3h}$  до  $C_{2v}$ . При этом частота  $\nu_3$  (при симметрии  $D_{3h}$ ) расщепляется на 2 компонента ( $\nu_1$  и  $\nu_4$  для симметрии  $C_{2v}$ ), разность  $\Delta = \nu_4 - \nu_1$  между которыми увеличивается с ростом заряда катиона металла. При симметрии  $C_{2v}$  в ИК-спектре проявляются частоты  $\nu_6 \sim 800 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 \sim 1030 \text{ см}^{-1}$ . Значение  $\Delta$  принято за меру понижения симметрии иона  $\text{NO}_3^-$ . Ион  $\text{NO}_3^-$  в нитратах щел. металлов, гидратах 2-валентных металлов и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  обладает симметрией  $D_{3h}$ , в нитратах редкоземельных металлов, 4-валентных Zr, Hf, Th, Ce и  $\text{UO}_2^{2+}$  — симметрией  $C_{2v}$ . Диссимметрия иона  $\text{NO}_3^-$  уменьшается для нитратов 4-валентных металлов в ряду  $\text{Zr} > \text{Hf}$ ,  $\text{Ce} > \text{Th}$ , для 3-валентных — в ряду  $\text{Sc} > \text{Y} > \text{Sm} > \text{La} > \text{Ce}$ , для щел.-зем. элементов — в ряду  $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ . Величина  $\Delta$  в общем увеличивается с ростом отношения заряда иона металла к ионному радиусу.

**5Б161. Синтез и инфракрасные спектры поглощения некоторых тетрахлороборатов.** Kynaston W., Lacombe B. E., Turner H. S. Preparation and infrared spectra of some tetrachloroborates. *J. Chem. Soc.*, 1960, Apr., 1772—1778 (англ.). Синтезированы тетрахлоробораты  $\text{M}[\text{BCl}_4]$ , где  $\text{M} = \text{N}(\text{CH}_3)_4$  (т. пл.  $264^\circ$  с разл.),  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$  (т. пл.  $160-163^\circ$ ),  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$  (т. пл.  $110-112^\circ$ ),  $\text{NHCH}_3$  (т. пл.  $150-152^\circ$ ),  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (т. пл.  $222-224^\circ$ ),  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (т. пл.  $71-75^\circ$ ),  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (изо- $\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (т. пл.  $109-110^\circ$ ),  $\text{NHC}_2\text{H}_5$  (т. пл.  $119-121^\circ$ ),  $\text{NH}_4$  (т. пл.  $166-170^\circ$ ), Cs, K, NH (трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) (т. пл.  $162-167^\circ$  с разл.), а также соединения  $\text{NH}_4[\text{BBr}_4]$  и  $\text{NH}_4[\text{BBBrCl}_3]$ . Полученные соединения — белые в-ва, бурно реагируют с водой до  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , HCl (или HBr) и MOH, устойчивы в сухой атмосфере при комнатной т-ре. Описаны ИК-спектры поглощения 15 соединений типа  $\text{MBY}_4$  ( $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), соответствующих соединений  $\text{MY}$ , а также  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NVC}_2\text{H}_5$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{NVC}_2\text{H}_5$  (всего для 28 в-в). Интенсивные широкие полосы в области  $\sim 630-750 \text{ см}^{-1}$  в спектрах тетрахлороборатов, при 607 и  $586 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{NH}_4\text{BBr}_4$ , при 1032, 1054 и  $1119 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{KBBr}_4$  отнесены соответственно к поглощению групп  $\text{BCl}_4$ ,  $\text{BBr}_4$  и  $\text{BF}_4$ . В спектрах солей  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  и  $\text{MCl}$ , где  $\text{M}$  — алкиламмониевые ионы, обнаружены полосы поглощения в области ( $\text{см}^{-1}$ ):  $\text{NH}_4^+ + \text{R}^+ 3100-2900, 2800-2400, \text{NH}_4^+ + \text{R}^+ 3000-2700, 2450, \text{NH}_4^+ + \text{R}^+ 2700-2400$ . Эти полосы отсутствуют в спектрах соответствующих тетрахлороборатов, для которых обнаружены полосы при  $3300-3100 \text{ см}^{-1}$ . Обсуждается изменение частот колебаний при переходе  $\text{MCl} \rightarrow \text{MBCl}_4$ .

**5Б162. Молекулярные колебания хлоридпентафторида серы. Часть I. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния.** Cross L. H., Roberts H. L., Goggin P., Woodward L. A. Molecular vibrations of sulphur chloride pentafluoride. Part I. Infra-red and Raman spectra. *Trans. Faraday Soc.*, 1960, 56, № 7, 954—951 (англ.). Для молекулы  $\text{SF}_5\text{Cl}$  выполнено исследование ИК-спектра паров в области  $2-20 \text{ мкм}$  и спектра комб. расс. жидкости. На основе данных по поляризации линий в спектре комб. расс. и предположения, что молекула относится к точечной группе  $C_{4v}$ , выполнено отнесение наблюдавшихся полос и найдены следующие значения основных частот, в  $\text{см}^{-1}$ : ( $a_1$ ) 854, 706, 602, 404; ( $b_1$ ) 624, 396; ( $b_2$ ) 504; ( $e$ ) 908, 578, 442 и 270.

**5Б163. Инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{D}$ .** Scherer James R., Evans J. C., Overend John. Infrared and Raman spectra of  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{D}$ . *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, № 1, 314—315 (англ.). Получены ИК-спектры поглощения и спектры комб. расс. образца  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{D}$  (I), содержащего  $<0,5\%$  примеси  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{H}$ . Из анализа эксперим. данных определены частоты основных колебаний I (даны частоты спектра комб. расс.): 2292 ( $\nu_1, a'$ ), 1525 ( $\nu_2, a'$ , резонирует в  $2\nu_1$ ), 954 ( $\nu_3, a'$ ), 773

( $\nu_4, a'$ ), 676 ( $\nu_5, a'$ ), 495 ( $\nu_6, a'$ ), 238 ( $\nu_7, a'$ ), 182 ( $\nu_8, a'$ ), 115 ( $\nu_9, a'$ ), 610 ( $\nu_{10}, a''$ ), 387 ( $\nu_{11}, a'$ ) и 169 ( $\nu_{12}, a''$ ). Приведенная интерпретация спектра I удовлетворяет правилу Редлиха—Теллера (при сравнении с основными частотами  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{H}$ ). Остальные наблюдаемые частоты интерпретированы как обертоны и составные тона.

**5Б164. Изучение соединений селена с кислородом. III. Строение иона пироселенита.** Simon A., Paezold R. Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. III. Die Struktur des Pyroselenitons. *z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1960, 303, № 1-2, 38—46 (нем.; рез. англ.). Получены спектры комб. расс. в ИК-спектры поглощения кристаллич. пироселенитов Na, K и NH<sub>4</sub>. В спектрах найдены 2 частоты в области  $800-900 \text{ см}^{-1}$  и 2 в области  $490-600 \text{ см}^{-1}$ . Первая пара частот отнесена к симм. и асимм. вал. колеб. групп  $\text{SeO}_2$ , вторая — к симм. и асимм. вал. колеб. групп  $\text{SeO}-\text{Se}$ . Полученные данные показывают, что ион  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ , в отличие от иона  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , имеет структуру с мостиком  $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$ . Расщепление частот  $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}$  невелико, т. е.  $\angle \text{Se}-\text{O}-\text{Se} \ll 180^\circ$ . Присутствие в спектрах только 2 частот вал. колеб. групп  $\text{SeO}_2$  вместо 4 показывает, что взаимодействие колебаний групп  $\text{SeO}_2$  невелико. Сообщение II см. РЖХим. 1961, № 4, 4Б589.

**5Б165. Жидкая  $\text{SO}_2$  как растворитель при ИК-исследованиях.** Hoyer H. Flüssiges  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel bei IR-Untersuchungen. *Angew. Chem.*, 1960, 72, № 7-8, 269 (нем.). В качестве полярного растворителя для ИК-спектроскопии предложено использовать жидкую  $\text{SO}_2$ , которая имеет в области призм NaCl полосы поглощения 4,06, 4,38, 7,5 и  $8,7 \text{ мкм}$ . Поэтому возможным является исследование вал. колеб. групп  $\text{XH}$  вал. кол. тройных и двойных связей, а также  $\gamma$ -колебаний ароматич. соединений. Исследование спектра  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{SO}_2$  (0,86% при  $20^\circ$ ) показало, что в этих условиях вода в основном мономолекулярна. Оказалось, что методика обнаружения воды при помощи ИК-спектров является более чувствительной, чем классическая с применением роданида  $\text{Co}$ .  $\text{SO}_2$  не образует водородных связей и не разрушает внутримолекулярных водородных мостиков (напр., в о-нитрофеноле или в салициловом альдегиде). Возможно также исследование растворенных солей. Образование  $\pi$ -комплексов с  $\text{SO}_2$  вызывает небольшое смещение полос в молекулах — донорах электронов. Однако общий характер растворенных соединений, по имеющимся данным, в  $\text{SO}_2$  не изменяется.

**5Б166. Колебательный спектр метилизотиоцианата.** Costoulas A. J., Werner R. L. The vibrational spectrum of methyl isothiocyanate. *Austral. J. Chem.*, 1959, 12, № 4, 601—612 (англ.). Исследован в области  $250-40000 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектр поглощения метилизотиоцианата (I; в кристаллич., расплавленном и парообразном состоянии), а также спектр комб. расс. его расплава. Поскольку постоянная асимметрии I ( $-0,999$ ) близка к значению  $-1$ , характерному для симметричного волчка, молекула I рассматривается как случайный симметричный волчок, что и подтверждается при исследовании тонкой структуры полос ИК-спектра пара, напоминающих полосы параллельного и перпендикулярного типов. Дана интерпретация колебательного спектра I на основе приближенной симметрии  $\text{C}_{2v}$ . К симметричному колебанию группы  $\text{NC}$  отнесена интенсивная линия  $656 \text{ см}^{-1}$  в спектре комб. расс. (параллельная полоса  $676 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре пара). К асимметричному колебанию этой группы отнесена низкочастотная компонента интенсивного дублета в области  $2350-2000 \text{ см}^{-1}$  — полоса  $2088 \text{ см}^{-1}$ . Вторая компонента ( $2223 \text{ см}^{-1}$ ) интерпретируется как обертоны вал. колеб.  $\text{CH}_3-\text{N}$  ( $1090 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре), усиленный за счет резонанса Ферми с  $\nu_{as}(\text{NCS})$ .

В. Александров

182 (ч.  
189 (ч.  
удовлетво  
сравнени  
наблюдени  
оны ж о  
Александр  
ислосром  
A. Paet  
loff-Verbi  
ns. «Z. an  
1-2, 36-4  
аб. расе.  
осележито  
в области  
1. Перва  
вал. кол.  
вал. кол.  
оказывают  
2°, имеет  
ние частот  
0°. Присут  
кол. групп  
тивные коле  
м. РЖХим.  
Александр  
при ИК-  
Lösung-  
pt., 1960  
о р-рител  
вать явля  
NaCl по  
этому во  
групп ХН  
ке у-коле  
е спектры  
отых усло  
Оказало  
иости ИК-  
чем хим.  
не обра  
нутренни  
ноле ил  
е исследо  
омплексов  
с моле  
характер  
данным  
Коряжкин  
опианата  
vibrational  
J. Chem.  
в области  
илизаци  
образован  
расплав  
9) близк  
етричного  
лучайный  
ется при  
К-спектры  
и пер  
колебе  
симмет  
шны NCS  
тре комб  
К-спектры  
группы  
низового  
068 см<sup>-1</sup>  
ется на  
спектре)  
CS).  
лексаши

5Б167. Инфракрасный спектр трополоновых соединений. Икагами Юсаку. «Кагаку-но рёнки, Kagaku-no ryouki, J. Japan. Chem.», 1959, прилож. № 38, 33-84 (японск.).—Обзор. Выбл. 84 назв.

5Б168. Сравнение частот валентных колебаний группы C=O в инфракрасных спектрах насыщенных алифатических кислот и эфиров. Josien Marie-Louise, Lascombe Jean, Vignalou Camille. Comparaison par spectrométrie infrarouge des fréquences de valence  $\nu$  C=O d'une série d'acides et d'esters aliphatiques saturés. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 25, 4146-4147 (франц.).—Приведены значения частот вал. карбонильной группы (для пара и р-ров в CCl<sub>4</sub>) в ИК-спектрах соединений типа R'-CO-OR'', где R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, а R'' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Обсуждено влияние природы заместителя, р-рителя и ассоциации на положение полосы C=O. Б. Локшин

5Б169. Спектры и строение амидных комплексов. Gerrard W., Lappert M. F., Pyszora H., Wallis J. W. Spectra and structure of amide complexes. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2144-2151 (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения ацетамида (I), бензамида, N-метил-, (II), N-фенил-, N-(n-анил)-ацетамидов, N,N-диметилацетамида (III), N,N-диметил-, (IV), N,N-дифенилацетамида, их комплексов с соединениями BCl<sub>3</sub> и комплексов I, II и IV с BBr<sub>3</sub>. Приведены значения частот вал. кол. NH, первой, второй и третьей амидных полос, деф. кол. CH и группы CH<sub>3</sub>-N=, вал. кол. B-Cl и B-Br для всех соединений и частоты в области 900-1700 см<sup>-1</sup> для комплексных соединений. Рассмотрение спектров приводит авторов к выводу, что в комплексах атом бора связан координационной связью с кислородом, а не с азотом амидной группы. То же самое заключение сделано на основании рассмотрения спектра ядерного магнитного резонанса комплекса III с BCl<sub>3</sub>. Присутствие двух полос резонанса протона группы N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> связывается с наличием спин-спинового взаимодействия протонов одной из метильных групп с водородом альдегидной группы. Отмечено, что соединения с BCl<sub>3</sub> и с BBr<sub>3</sub> имеют очень близкое строение и свойства. Рассмотрены также некоторые стереохим. вопросы. Б. Локшин

5Б170. Инфракрасные спектры поглощения двойных диазониновых солей. Казизына Л. А., Реутов О. А., Бучковский З. Ф. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 4, 850-855 (рез. англ.).—В области поглощения связей N=N (2100-2350 см<sup>-1</sup>) изучены спектры двойных диазониновых солей состава n-XC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl·MCl<sub>n</sub>, где X = H, CH<sub>3</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>O, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC и M = Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, а также соответствующих арилдиазонийхлоридов и борфторидов (паста в вазелиновом масле) и соединений с X = CH<sub>3</sub>, Cl, H и M = Fe<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> в р-рах в CH<sub>3</sub>OH или ацетоне. На положение полосы поглощения в твердом состоянии влияет как X, так и M. Установлено, что у твердых в-в полоса поглощения является сложной (кроме борфторидов). В р-рах сложная структура исчезает, положение полосы поглощения приближается к положению максимума N=N поглощения соответствующих арилдиазонийхлоридов и борфторидов. Б. Локшин

5Б171. Инфракрасные спектры полициклических гетероароматических соединений. Часть I. Монозамещенные хинолины. Katritzky A. R., Jones R. A. The infrared spectra of polycyclic heteroaromatic compounds. Part I. Monosubstituted quinolines. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2942-2947 (англ.).—На основании рассмотрения спектров 48 монозамещенных хинолинов выведены частоты, характерные для различного типа замещения в хинолиновом ядре. Полосы сравнены с полосами аналогично замещ. нафталинов и предложено частичное отнесение частот к типам колебаний. Б. Локшин

5Б172. Поглощение фурановой группы в некоторых полициклических ароматических соединениях в инфракрасной области. Briggs L. H., Colebrook L. D. Infrared absorption of the furano-group in some polycyclic aromatic compounds. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2458-2460 (англ.).—На основании рассмотрения спектров бензофуранов, фуранохинолиновых алкалоидов и фуранокумаринов установлено, что фурановое кольцо имеет в спектрах 7 характеристич. полос поглощения 3137-3175 и 3112-3137 см<sup>-1</sup> (вал. кол. CH), 1616-1639 см<sup>-1</sup> (вал. кол. кольца), 1253-1274 см<sup>-1</sup> (вал. кол. C-O), 1092-1109 см<sup>-1</sup>, 859-880 и 812-842 см<sup>-1</sup> (неплоские кол. CH). Обсуждены положения указанных полос в спектрах бензофурана, дибензофурана, кумариновой к-ты (бензофуран-2-карбоновой к-ты), диктамина, 8-метоксидиктамина (у-фагарина), 6,7-диктоксидиктамина (кокусанина), 8-метокси-6,7-метилendioксидиктамина (флиндерсина), 7,8-диметоксидиктамина (скимманина), 5,7,8-триметоксидиктамина (акронидина), 7-(2,3-диокси-3-метилбутокси)-8-метоксидиктамина (эволитина), 7-(2,3-диокси-3-метилбутокси)-8-метоксидиктамина (эвоксина), диметилпиранодиктамина (медикозамина), метоксидиметилпиранодиктамина (акронидина), 5-(3-метилбутен-2-илокси)-псоралена (изомператорина), 5-(2,3-диокси-3-метилбутокси)-псоралена (оксиейседиангидрата), 5-гераноксипсоралена, 8-гераноксипсоралена, 8-окси-5-метоксипсоралена, 5,8-диметоксипсоралена (изопиминеллина) и 8-(2,3-диокси-3-метилбутокси)-5-метоксипсоралена (биакегелина). Б. Локшин

5Б173. Об исследовании малых количеств вещества с помощью дейссковского инфракрасного спектрофотометра. Steger Eberhard. Zur Untersuchung kleiner Substanzmengen mit dem Zeiss-Infrarotspektrophotometer. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 4, 216-219 (нем.).—Критически рассматриваются некоторые ранее опубликованные работы по исследованию ИК-спектров поглощения микроколичеств в-ва. Обсуждаются детали эксперим. техники. С помощью ИК-спектрометра фирмы Дейсс (UR-10) получены спектры дигоксина (60 γ в 15 мг KBr), дигтоксина (40 γ в 13 мг KBr) и мочевины (~5 γ в 15 мг KBr). Б. Локшин

5Б174. Характеристические частоты 3,3-дифенилфталидов в области 2000-330 см<sup>-1</sup> инфракрасного спектра. Jakobsen R. J., Wyant R. E. Characteristic infrared frequencies of 3,3-diphenylphthalides in the region of 2000 to 330 cm<sup>-1</sup>. «Appl. Spectroscopy», 1960, 14, № 3, 61-63 (англ.).—Получены ИК-спектры в области 350-1800 см<sup>-1</sup> фталида, 3,3-дифенил-, 3-(4'-хлорфенил)-3-фенил-, 3,3-ди-(4'-оксифенил)-, 3,3-ди-(3'-метил-4'-оксифенил)-, 3,3-ди-(2'-метил-4'-окси-5-изопропилфенил)-, 3,3-ди-(3',5'-дибromo-4'-оксифенил)-, 3,3-ди-(4'-диметиламинофенил)-фталидов; фталевого ангидрида; 3-(2'-бромо-4'-диметиламинофенил)-3-(4'-диметиламинофенил)-; 3-(2'-метил-4'-диметиламинофенил)-; 3-(4'-диметиламинофенил)-3-(4'-диэтиламинофенил)-фталидов. К характеристич. частотам фталидной циклич. системы отнесены частоты около 1284, 1107, 1016, 503 и 479 см<sup>-1</sup>. Полосы около 632, 530 и 370 см<sup>-1</sup> характерны для 3,3-дифенилфталидов. Положение их меняется под влиянием заместителей. Б. Локшин

5Б175. Инфракрасные спектры некоторых индольных и пиррольных соединений. Kanaoka Yuichi, Ban Yoshio, Oishi Takeshi, Yonemitsu Osamu, Terashima Masanao, Kimura Tetsuo, Nakagawa Masako. Infrared spectra of some indole and pyrrole compounds. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 4, 294-301 (англ.).—Получены ИК-спектры поглощения в области 700-3600 см<sup>-1</sup> для 34 производных индола и пиррола. На основании рассмотрения собственных и литературных данных авторы обсуждают частоты, характерные для индольной группировки. Частоты неплоских деформационных колебаний пиррольной части индольных соединений сравни-

ваются с соответствующими частотами метилпирролов.

Б. Локшин

**5Б176.** Влияние образования внутрикомплексных соединений на инфракрасные спектры ионов в водных растворах. Goulden J. D. S. Effects of chelation on the infrared spectra of anions in aqueous solution. «Chemistry and Industry», 1960, № 25, 721—722 (англ.).—Получены ИК-спектры стронциевой (I), кальциевой (II) и медной солей (III)  $\alpha$ -оксизомасляной к-ты в водн. р-ре от 900 до 1500  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 1480 и 1370  $\text{см}^{-1}$  отнесены соответственно к симм. и асимм. деф. кол. метильной группы  $\text{CH}_3$ , полоса 1412  $\text{см}^{-1}$  — к колебаниям карбоксильного иона, а полоса 1180  $\text{см}^{-1}$  — к совместному колебанию группы  $\text{SOH}$  и соседней  $\text{C}-\text{C}$ -связи. Полоса деф. кол. гидроксильной группы расположена при 1330  $\text{см}^{-1}$  в спектре свободного иона и при 1370  $\text{см}^{-1}$  в спектрах внутрикомплексных соединений. Спектры показывают, что в р-ре I и II существуют как связанные, так и не связанные в комплекс гидроксильные группы, тогда как в р-ре III все гидроксильные группы связаны. Связь медь — кислород в комплексе, по-видимому, несколько слабее, чем водородная связь между гидроксильными группами, так как при ассоциации указанная частота смещается с 1250—1330  $\text{см}^{-1}$  до 1410  $\text{см}^{-1}$ .

Б. Локшин

**5Б177.** Инфракрасные спектры ангидридов и перекисей. Bellamy L. J., Connolly B. R., Phillips A. R., Williams R. L. The infrared spectra of anhydrides and peroxides. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 563—566 (англ.).—Получены ИК-спектры в области вал. кол.  $\text{C}=\text{O}$  серии ангидридов: уксусного, трифторуксусного, ацетилтрифторацетата, пропионового, бензойного, янтарного, метилянтарного, фенилянтарного, малеинового, фталевого, цитраконового, глутарового,  $\alpha$ -хлорглутарового; перекисей бензоила, лаурила и  $o$ -хлорбензоила в р-рах гексана и бромформа. Всего авторами изучено 30 различных ангидридов в 23 р-рителях, однако данные не приведены, так как они аналогичны указанным выше. Во всех соединениях наблюдается по 2 полосы поглощения карбонила, отстоящие друг от друга в ангидридах в среднем на 65  $\text{см}^{-1}$ , а в перекисях на 25  $\text{см}^{-1}$ . Анализ положения частот и их зависимости от р-рителя и хим. строения приводит авторов к выводу, что притяжной расщепления полос является механич. возмущение колебаний, приводящее к разделению симм. и асимм. кол.  $\text{C}=\text{O}$ , а не резонанс Ферми и поворотная изомерия. Частоты открытых и шестичленных соединений близки между собой и ниже, чем у пятичленных циклов. Сопряжение сильнее понижает более высокую частоту. Относительная интенсивность двух полос остается практически постоянной во всех р-рителях. В открытых соединениях более интенсивна высокая частота или интенсивности полос близки. В циклич. соединениях высокая частота гораздо менее интенсивна. Приводятся доводы в пользу плоскостного расположения ангидридной и перекисной группировок.

Б. Локшин

**5Б178.** Крутильные колебания и термодинамические функции уксусного, пропионового и масляного альдегидов. Möller Karl Dieter. Oscillations de torsion et fonctions thermodynamiques de l'acétaldéhyde, du propanal et du butanal. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 24, 3977—3979 (франц.).—Получены ИК-спектры в области 170—470  $\text{см}^{-1}$  уксусного (I), пропионового (II) и масляного альдегидов (III). Полосы 175; 177 и 163  $\text{см}^{-1}$  (в I, II и III соответственно) отнесены к крутильным колебаниям группы  $\text{CHO}$ ; полосы 270 и 275  $\text{см}^{-1}$  (во II и III) — к крутильным колебаниям группы  $\text{CH}_2$  и полоса 368  $\text{см}^{-1}$  (в III) — к крутильным колебаниям  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Из спектральных данных рассчитаны термодинамич. функции  $C_p^0$  и  $S_0$  для всех

соединений при  $t$ -ре 300—450° К. Для I имеет место хорошее совпадение с литературными данными. Б. Локшин

**5Б179.** Инфракрасные частоты втор-бутильных групп, присоединенной к ароматическому кольцу. Putnam N. A. The infrared vibrations of a  $s$ -butyl group attached to an aromatic ring. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2934—2937 (англ.).—На основании сравнения спектров 6 моноалкил- и 37 полиалкилбензолов показано, что характеристичными для втор-бутильных групп являются частоты  $957 \pm 2$ ,  $995 \pm 3$  и  $1016 \pm 1$   $\text{см}^{-1}$ .

Б. Локшин

**5Б180.** Инфракрасные спектры кристаллической адипиновой кислоты и дейтерированных аналогов. Susi H. Infrared spectra of crystalline adipic acid and deuterated analogs. «Spectrochim. acta», 1959 (1960), № 12, 1063—1071 (англ.).—Исследовались ИК-спектры поглощения кристаллов  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  (I),  $\text{DOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOD}$ ,  $\text{HOOC}(\text{CD}_2)_4\text{COOH}$  и  $\text{DOOC}(\text{CD}_2)_4\text{COOD}$  в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$ . Для отнесения полос I использовались спектры дейтерированных аналогов и поляризационные измерения. Группа линий при 730 и 1460  $\text{см}^{-1}$  приписывается соответственно к манитоновым и деф. кол. группы  $\text{CH}_2$ . Группа линий между 1180 и 1360  $\text{см}^{-1}$  связывается с деф. кол. карбоксильной группы верными кол.  $\text{CH}_2$  и вал. кол.  $\text{C}-\text{C}$ . Всего отнесено 19 основных колебаний из 21 возможного для симметрии  $C_i$ . Обнаружено расщепление линий, связанных с межмолекулярным взаимодействием. В случае дейтерированных к-т это расщепление не было обнаружено из-за несовершенства эксперим. техники.

В. Мурат

**5Б181.** Ошибки анализа инфракрасных спектров поглощения вследствие взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. II. Ward W. R. Errors in infrared absorption analysis due to solute-solvent interactions. II. «J. Appl. Chem.», 1960, 10, № 7, 277—281 (англ.).—Для полос поглощения в области 700—800  $\text{см}^{-1}$  толуола (I),  $\alpha$ - (II),  $\beta$ - (III),  $\gamma$ -пиктолинов (IV) определялась величина  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  в р-р циклогексана при различных концентрациях. Эта же величина измерялась для II в смесях III с IV, для II в смесях пиридин — IV и для III в смесях I—IV различного состава. Наблюдаются весьма сильные расхождения в найденных значениях, которые могут быть объяснены взаимодействием молекул растворенного в-ва с молекулами р-рителя, ведущим к отклонениям от закона Бера. Приводятся примеры серьезных ошибок, которые возникают при анализе пиктолиновых солей, если не учитывать такие взаимодействия. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 22, 73386. Б. Локшин

**5Б182.** Микроволновая спектроскопия. Hill Robert M. Microwave spectroscopy. «Microwave J.», 1960, 3, № 8, 51—54 (англ.).—Популярная статья.

**5Б183.** Влияние парамагнитных газов на сигнал электронного спинового резонанса от активированного угля. Hunt J. W., Gray L. H., Boag J. W. The effect of paramagnetic gases on the electron spin resonance signal from activated charcoal. «Radiation Res.», 1960, 12, № 4, 319—324 (англ.).—Исследовали гасящее действие  $\text{O}_2$  на электронный спиновый резонансный сигнал (ЭСРС) от активированного угля. Приведена схема аппаратуры, позволяющей создавать различную газовую среду для угольного порошка, находящегося в резонансной полости спектрометра. Помимо  $\text{O}_2$ , определяли гасящее действие на ЭСРС других газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ). Подавляя сигнал только парамагнитные газы —  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$ . Обсуждается значение полученных результатов для объяснения механизма «кислородного эффекта» в радиобиологии.

Д. Гродзенский

**5Б184.** Изучение инфракрасных спектров поглощения и спектров ядерного магнитного резонанса  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ . Blinc R., Levstek I. NM



and IR study of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ . «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 12, № 3-4, 295—297 (англ.).— Получены спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) и ИК-спектры поглощения при т-рах от  $-180$  до  $+150^\circ$  твердых  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ . Спектры ПМР обеих солей сходны при комнатной т-ре и сильно различаются ниже т-р фазового перехода в ферроэлектрич. состояние ( $-50$  и  $-97^\circ$  для  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  соответственно), что, по-видимому, объясняется тем, что в ферроэлектрич. фазе обе соли не являются изоморфными. Ширина линии слабо изменяется с т-рой в спектре ПМР  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и резко изменяется ниже  $-110^\circ$  в спектре ПМР  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При комнатной т-ре вращения ионов  $\text{NH}_4^+$  (не свободное) не связано с фиксированной осью вращения. Отсутствие изменения ширины линии в спектре ПМР  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  с изменением т-ры указывает на слабость водородных связей  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ . Поскольку в ИК-спектрах поглощения обеих солей обнаружены частоты (около  $1750$ ,  $2050$  и  $2350 \text{ см}^{-1}$  при комнатной т-ре), относенные к составным частотам, включающим частоту крутильных колебаний иона  $\text{NH}_4^+$ , то предполагается отсутствие свободного вращения этого иона при комнатной т-ре. Расщепление частот  $\nu_1$  иона  $\text{NH}_4^+$ ,  $\nu_3$  иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\nu_3$  иона  $\text{BeF}_4^{2-}$  ниже точек Кюри объяснено искажением этих ионов в ферроэлектрич. фазе.

Ю. Харитонов

5Б185. Инфракрасные спектры и спектры ядерного магнитного резонанса каменноугольной смолы при высокой разрешающей силе. Rao H. S., Murty G. S., Lahiri A. The infra-red and high resolution nuclear magnetic resonance spectrum of coal tar pitch. «Fuel», 1960, 39, № 3, 263—266 (англ.).— Изучен ИК-спектр и спектр протонного магнитного резонанса р-ра каменноугольной смолы в сероуглероде. В ИК-спектре отсутствуют полосы, соответствующие гидроксильной и аминно-группам. Наблюдавшиеся полосы отнесены к различным ароматич. и неароматич. углеводородам. Спектр протонного магнитного резонанса найден состоящим из трех линий (смещения  $-3,1$ ;  $+2,3$  и  $+3,5 \cdot 10^{-6}$  по отношению к протонам воды). Линии отнесены к ароматич. протонам, протонам насыщ. атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматич. кольцу и к протонам других насыщ. атомов углерода. Отношение площадей линий показывает, что отношение чисел ароматич. и неароматич. протонов составляет  $3,5:1$ . Отношение числа неароматич. протонов у атомов углерода в  $\alpha$ -положении относительно ароматич. кольца к числу других неароматич. протонов составляет  $2,6:1$ . На основании совокупности экспери. данных установлены отношения чисел ароматич. и алифатич. атомов C ( $16:1$ ), ароматич. атомов C и H ( $1,97:1$ ), а также чисел атомов H в группах  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и в ароматич. кольцах ( $1:1,36:8,22$ ). Н. Померанцев

5Б186. Ядерный магнитный резонанс в стеклах  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и борных кислотах. Silver A. H. Nuclear magnetic resonance in  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  glasses and boric acids. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 959—962 (англ.).— Исследован ядерный магнитный резонанс в стеклообразном борном ангидриде (I), ортоборной к-те, метаборной к-те (моноклинная и орторомбич. форма) и «влажном» стеклообразном борном ангидриде примерно состава  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Сравнение резонанса ядер  $\text{B}^{11}$  в I и борных к-тах показывает, что все соединения состоят из плоских треугольников  $\text{BO}_3$ . Наличие водородных связей  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  между группами  $\text{BO}_3$  в соединениях, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$ , не вносит заметного изменения в распределение электронов около атома бора. Отмечается, что присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  в I ведет к образованию небольшого числа групп  $\text{BO}_4$  (напр., в монокл. метаборной к-те), которые при нагревании переходят в  $\text{BO}_3$ . А. Мальцев

5Б187. Исследования в области ядерного магнитного резонанса. Часть I. Метильные группы каротеноидов и родственных соединений. Часть II. Исследование

геометрической изомерии относительно этиленовой двойной связи. Часть III. Определение конфигураций  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сложных эфиров и выделение чистой транс- $\beta$ -метилглутаконовой кислоты. Studies in nuclear magnetic resonance. Part I. Barber M. S., Davis J. B., Jackman L. M., Weedon B. C. L. Methyl groups of carotenoids and related compounds. Part II. Jackman L. M., Wiley R. H. Application to geometric isomerism about the ethylenic double bond. Part III. Jackman L. M., Wiley R. H. Assignment of configurations of  $\alpha, \beta$ -unsaturated esters and the isolation of pure trans- $\beta$ -methylglutaconic acid. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2870—2881; 2881—2886; 2886—2890 (англ.).— I. Получены спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) метильных групп полиеновых цепей каротеноидов и родственных соединений ( $64 \text{ в-ва}$ ) в  $2-2,5\%$ -ном р-ре в тетраметилсилане, использованном как внутренний стандарт. Линии поглощения полиеновых групп  $\text{CH}_2$  наблюдались в области  $(7,95-8,15) \cdot 10^{-6}$ , что позволяет отличать спектры ПМР метильных групп полиенов от метильных групп алифатич. соединений  $(9,10-9,15) \cdot 10^{-6}$  и простых олефинов  $(8,30-8,40) \cdot 10^{-6}$ . Отмечается возможность различать полиены с метильными группами, присоединенными к серединным атомам молекулы и менее экранированными, от соединений с концевыми метильными группами, имеющими полосы поглощения в более сильных полях. Обсуждается связь ширины и расположения линий ПМР с расположением метильных групп в молекулах.

II. Изучены различия в магнитном экранировании олефиновых протонов в 2-замещ. пропенах и алифатич. протонов в 1-замещ. 2-метилпропенах. Измерены хим. сдвиги (ХС) и вычислены и табулированы константы спин-спиновой связи. Обнаружено различное влияние заместителей на ХС протонов, находящихся в *цис*- и *транс*-положениях относительно заместителя. Одинаковые ХС *цис*- и *транс*-протонов наблюдались в случае замещения нитрильной или ацетоксигруппами. Обсуждена теория магнитного экранирования, основанная на учете анизотропии диамагнитной восприимчивости.

III. Измерены ХС линий спектров ПМР некоторых *цис*- и *транс*-изомерных пар  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сложных эфиров. Отмечается зависимость ХС  $\beta$ -олефиновых протонов от пространственного расположения: в случае *цис*-положения относительно алкоксикарбонильной группы экранировка  $\beta$ -протонов уменьшена на  $(0,5-0,9) \cdot 10^{-6}$ . Уменьшение экранировки протонов *цис*- $\beta$ -метильной группы составляет  $\sim 0,25 \cdot 10^{-6}$ . ХС протонов метиленовой группы примерно равно ХС *цис*- $\beta$ -олефиновых протонов. Отмечается возможность идентификации изомеров  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных эфиров, особенно в случае производных с 3 или 4 заместителями. Впервые описана чистая транс- $\beta$ -метилглутаконовая к-та и методом ПМР определена ее конфигурация.

Л. Сумин

5Б188. Структура  $\text{O}, \text{O}'$ -диэтилового эфира метилтиофосфорной кислоты и характер сопряжения связи  $\text{P}=\text{S}$ . Finegold Harold. Structure of  $\text{O}, \text{O}'$ -diethyl methyl phosphonothioate and conjugative properties of the  $\text{P}=\text{S}$  bond. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2641—2643 (англ.).— С помощью спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения исследована структура  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ . Протонная часть спектра содержит дублет равной интенсивности, принадлежащий протонам метильных групп, связанных с атомом P, триплет  $1:2:1$  протонов метильной группы, соединенной с метиленовой, а также необычную часть в области более слабого магнитного поля, приписанную метиленовой группе и состоящую, по предположению, из перекрывающихся мультиплетов. Кол-во, расположение и относительные интенсивности



линий фосфорной части спектра хорошо совпали с расчетными значениями, полученными из рассмотрения системы 3 спинов, состоящей из двух неэквивалентных систем метиленовых протонов и одной системы протонов метильной группы. Из обеих частей спектра сделан вывод о неэквивалентности двух этоксигрупп. По мнению автора, эта неэквивалентность обусловлена различием в порядках рл-дл-связей  $P-O(C_2H_5)$  для двух этоксигрупп: несвязывающие 2рл-электроны только одного из атомов О участвуют в сопряжении со связью  $P=S$ . Исследование температурной зависимости спектра (до 500° К) показало сохранение структуры (и неэквивалентности метиленовых групп) при высоких т-рах. Полученные данные указывают на асимметрию молекулы (и на ее возможную оптич. активность). Л. Сумян

**5Б189.** Времена релаксации для некоторых дизамещенных бензолов. Vyas Arvind. Relaxation times of some disubstituted benzenes. *J. Scient. and Industr. Res.*, 1960, BC 19, № 2, В 49—В 51 (англ.).—Определены времена релаксации ( $\tau \cdot 10^{12}$ , в секундах, — первая цифра — и дипольные моменты  $\mu$  в D — вторая цифра) в бензоле при 20° и длине волны 3,15 см для о-нитротолуола (I) 10; 3; 3,7; м-нитротолуола (II) 21,0; 4,4; п-нитротолуола (III) 25,5; 4; о-нитроанилина (IV) 15,3; 4,2; м-нитроанилина (V) 16,1; 4,6; о-толуидина (VI) 5,5; 1,5. Для нитротолуолов снижение  $\tau$  от пара-к орто-соединению находится в той же закономерности, что и  $\mu$ . Отмечается уменьшение  $\tau$  в ряду IV > I > VI.

Г. Карцев

**5Б190.** Молекулярная поляризуемость. Молярные постоянные Керра и дипольные моменты шести полиэтиленгликолей, растворенных в бензоле. Aroney M., Le Fèvre R. J. W., Parkins G. M., (Miss). Molecular polarisability. The molar Kerr constants and dipole moments of six polyethylene glycols as solutes in benzene. *J. Chem. Soc.*, 1960, July, 2890—2895 (англ.).—Для 6 промысленных образцов полиэтиленгликоля (ПЭГ) общей ф-лы  $HO(CH_2-CH_2-O)_xH$  определены дипольные моменты ( $\mu$ ) и мол. постоянные Керра ( $\infty(mK_2)$ ) в бензольном р-ре при 25°. Значения  $\alpha$ , вычисленные из среднего мол. веса, равны 4,1; 6,4; 18; 34; 78 и 153. Величины  $\mu$  равны соответственно 3,64; 4,10; 5,46; 6,97; 10,1 и 14,0 D. Величины  $\infty(mK_2) \cdot 10^{13}$  равны +89; +66; +150; +60; —204 и —729. Явление перемены знака  $\infty(mK_2)$  при увеличении мол. веса  $M$  не наблюдалось ранее у других полимеров. Значения  $\mu$  сравнены с теоретич. значениями. Наблюдаемые закономерности в изменении  $\mu$  и  $\infty(mK_2)$  могут быть объяснены тем, что в молекулах ПЭГ при малых значениях  $x$  имеется свободное вращение, делающее равновероятными как скошенную, так и транс-конформации; при больших  $x$  молекулы имеют тенденцию образовывать спираль, что делает более вероятными скошенную и цис-конформации. Выведены эмпирич. у-ния, связывающие диэлектрич. проницаемость ( $\epsilon$ ), уд. поляризацию ( $\infty P_2$ ),  $\mu$  и уд. постоянную Керра ( $\infty(K_2)$ ) с  $M$ :  $\epsilon = 7,008 - 0,526L + 2,610L^2$ ;  $\infty P_2 = 1,598 - 1,239L + 0,496L^2$ ;  $\mu = 3,64 + 0,018L + 4,39L^2$ ;  $\infty(K_2) = 0,445 - 0,614L + 0,168L^2$ ; где  $L$  определяется у-нием  $\lg M/200 = \lg L$ .

Б. Локшин

**5Б191.** Дипольные моменты андростан-17-она, тестан-11-она и тестан-11,17-диона. Nace Harold R., Turner Richard B. The dipole moments of androstan-17-one, testan-11-one, and testane-11,17-dione. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 8, 1403—1404 (англ.).—С целью проверки предположения о взаимодействии групп  $C=O$ , приводящего к смещению максимумов поглощения в ИК-спектрах в кетостероидах с карбонильными группами в положении 11 и 17, измерены

при 25° в бензоле дипольные моменты ( $\mu$ , в D) следующих соединений: андростан-17-она (I), 3,0, тестан-11-она (II) 3,0 и тестан-11,17-диона (III) 4,1. Рассчитанное из  $\mu$  I и II (в предположении отсутствия взаимодействия между группами  $C=O$ ) значение  $\mu$  III составляет 4,6 D. Разность между рассчитанным и эксперим. значениями  $\mu$  (0,5 D) указывает на взаимодействие между группами  $C=O$  (вероятно, на увеличение угла между связями  $C=O$  вследствие их взаимного отталкивания и на взаимное подавление вклада полярных структур). М. Луфрова

**5Б192.** Дипольные моменты некоторых органических соединений германия. Карцев Г. Н., Сыркин Я. К., Миронов В. М. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 5, 948—949.—Измерены дипольные моменты ( $\mu$ , в D) 6 соединений германия при 25° в бензоле гетеродинамическим методом. Значения  $\mu$  (вторая цифра) даны с учетом атомной поляризации (в см<sup>3</sup> — первая цифра) для метилтрихлоргермана 8; 2,87; диметилдихлоргермана 8; 3,19; триметил- $\alpha$ -хлорэтилгермана 8; 2,34;  $\beta$ -хлорэтилтрихлоргермана 8; 2,41. Значения  $\mu$  для германоорганич. соединений больше, чем для соответствующих кремнийорганич. (и, тем более, углеродсодержащих) органич. соединений. Отмечается отсутствие в молекулах исследованных соединений германия индуктивного эффекта заместителей у атома Ge и наличие альтернирующей полярности в боковой углеродной цепи. Оцениваются  $\mu$  некоторых связей германия с другими элементами:  $Ge^+ - Cl^- \sim 3,00$ ;  $Ge^+ - H^- \sim 1,00$ ;  $Ge^+ - C^- \sim 0,65$  D.

Г. Карцев

**5Б193.** Расчет восприимчивости свободных диамагнитных катионов. Courty Clément. Calcul du coefficient d'aimantation des cations libres diamagnétiques. *C. r. Acad. sci.*, 1960, 250, № 20, 3293—3295 (франц.).—Предложенный ранее (РЖХим, 1959, № 24, 84758) полуэмпирич. метод расчета диамагнитной восприимчивости  $\chi$  нейтр. атомов, основанный на использовании эксперим. значения первого потенциала ионизации, обобщен на случай свободных диамагнитных катионов. Метод иллюстрирован на примере расчета  $\chi$  27 атомарных катионов, иона  $NH_4^+$  и 11 ионных молекул (галогенидов щел. и щел.-зем. металлов).

Т. Р.

**5Б194.** Магнитные данные о строении и структурных изменениях в комплексах двухвалентного кобальта. Cotton F. A., Holm R. N. Magnetic evidence indicative of structures and structural changes in complexes of cobalt (II). *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 12, 2983—2986 (англ.).—Рассмотрены данные по магнитным моментам ( $\mu$ ) комплексов  $Co(2^+)$  разных типов: 1) спин-свободные комплексы с октаэдрич. координацией; 2) спин-спаренные плоские квадратные комплексы. В случае 1 наблюдаются  $\mu = 4,8—5,3 (\mu_B)$ , причем нет соответствия между значениями  $\mu$  и положением лигандов в спектрохим. ряду. Для случаев 2 и 3 на основании проведенного ранее рассмотрения (РЖХим, 1954, № 14, 33801) приняты интервалы  $\mu$  соответственно, 1,7—2,0 и 2,1—2,9  $\mu_B$ . Получен бис- $\pi$ -толуидин- $Co(NCS)_2$  (взаимодействием  $\pi$ -толуидина и безводн.  $Co(NCS)_2$  в спирте) и для него найден  $\mu = 4,93 \mu_B$ , не согласующийся с наличием в кристалле мономерных молекул. Розовая окраска, наличие в спектре отражения полосы 470 м $\mu$  и наличие в ИК-спектре полосы мостиковой группы NCS привели авторов к предположению, что комплекс является полимерным с октаэдрич. окружением  $Co$ . В р-ре в диметилформамиде  $\mu$  почти не изменяется (4,88  $\mu_B$ ), окраска становится синей и появляется полоса 630 м $\mu$ , как у  $Co(NCS)_2^{2-}$ . Предполагается диссоциация комплекса на этот анион и октаэдрич. катион, обуславливающий полосу 505 м $\mu$ , с  $\mu = 5,22 \mu_B$ , типичным для

октаэдрич. комплексов (при таком  $\mu$  среднее геометрическое из моментов катиона и аниона  $4,50 \mu_B$  совпадает с опытом). В р-ре в ацетонитриле  $\mu$  равен  $4,62 \mu_B$ , т. е. совпадает с ожидаемым для тетраэдрич. комплекса  $\text{CoN}_4$  (без диссоциации на ионы). Получены изонитрильные комплексы  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NC})_2\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ) и измерены их  $\mu$  соответственно  $3,33$  и  $3,41 \mu_B$ . Эти значения не согласуются с предположением о строении комплексов из ионов  $[\text{Co}(\text{RNC})_4](\text{CoX}_4)$ , так как при этом  $\mu$ , приходящийся на  $\text{CoX}_4^{2-}$  (при  $\mu[\text{Co}(\text{RNC})_4]^{2+} 1,70 \mu_B$ ) должен быть  $\sim 4,45 \mu_B$ , т. е. значительно меньше наблюдаемого ( $4,77 \mu_B$ ). Согласно с наблюдаемым моментом  $\text{CoX}_4^{2-}$  достигается только, если ион  $(\text{RNC})_4^{2+}$  диамагнитен.

М. Дяткина

5B195. Теоретическое рассмотрение связи спектров с пространственными факторами в стерически напряженных стилибенах. Jaffé H. N., Orchin Milton. Theoretical considerations relating spectra to steric factors in hindered stilbenes. «J. Chem. Soc.», 1960, March, (1078—1087 (англ.).—Рассмотрено влияние пространственных факторов на спектры стерически напряженных стилибенов. Различаются случаи слабых, умеренных и сильных стерич. препятствий. Подробно анализируются первые два случая. Обсуждаются различные типы мол. колебаний, влияющие на стерич. напряжение в молекуле. Наиболее важными являются колебания, сопровождающиеся кручением связей 1, 2, 3 системы  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  и их растяжением. Показано, что случай слабых препятствий, когда в спектре наблюдается только гипохромный эффект, а гипохромный эффект отсутствует, можно объяснить исходя из принципа Франка—Кондона; это следует из сравнения мол. диаграмм потенциальной энергии связей 1, 2, 3 в нижнем и верхнем состояниях. Поскольку в возбужденном состоянии связи 1 и 3, наиболее важные в стерич. отношении, имеют частично двойной характер, соответствующие кривые потенциальной энергии по сравнению с основным состоянием круче. Появление небольших стерич. препятствий уменьшает область значений  $\tau$ , при которых переходы разрешены и интенсивность перехода уменьшается (гипохромный эффект). Для понимания случая умеренных препятствий, когда в спектре наблюдаются оба эффекта, гипохромный и гипсохромный, необходимо учесть также уменьшение резонансных интегралов связей 1, 2, 3, обусловленное их растяжением и кручением. Эти выводы следуют из результатов приближенных расчетов по методу МО и применимы ко всем системам типа  $\text{R}-\text{R}'$  с существенно ординарной связью, которая в возбужденном состоянии имеет частично двойной характер  $\pm \text{R}=\text{R}'$ . Для систем  $\text{R}=\text{R}'$  с существенной двойной центральной связью, которая в возбужденном состоянии имеет меньший порядок, на основании рассмотрения с привлечением принципа Франка—Кондона следует ожидать bathochromного смещения и гипсохромного эффекта. Если центральная двойная связь является частью сопряженной системы  $\pi$ -электронов, то эти эффекты будут выражены слабее. В. Александрия

5B196. Зависимость конформационных взаимодействий от изменения радиуса и поляризуемости; конформационное равновесие галоциклогексанов. Berlin A. J., Jensen F. R. Variation of conformational interactions with radii and polarisabilities, the conformational equilibria of the halocyclohexanes. «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 998—999 (англ.).—Методом протонного магнитного резонанса в р-ре  $\text{CS}_2$  исследовано конформационное равновесие для галоциклогексанов. Свободная энергия перехода из экваториальной в аксиальную форму, вычисленная из интегральных интенсивностей линий поглощения, составляет соответственно для случаев замещения атомами фтора,

хлора, брома и йода  $250$ ;  $513$ ;  $480$  и  $431$  кал/моль. Значения, полученные из величин хим. сдвигов, составляют  $241$ ;  $478$ ;  $439$  и  $407$  кал/моль. Результаты объясняются тем, что с ростом размера атома галогена увеличиваются стерич. препятствия р-ции конформационного равновесия, однако происходящий параллельный рост поляризуемости действует в обратном направлении, снижая энергетич. барьер.

Б. Локшин

5B197. Физическая химия. Спектроскопическое изучение межмолекулярного взаимодействия в растворах. (Химия в 1959 г.). Фудзисиро Рэйти, Нисимото Йосисукэ. «Kagaku, Chemistry (Japan)», 1960, 15, № 1, 79—83 (японск.).—Обзор. Библ. 40 назв. Начало см. РЖХим, 1960, № 23, 91689.

5B198. Кристаллические аддукты дициклогексильмина с ди- и триолами. Nakagawa Masazumi, Akagami Takashi. Crystalline adducts of dicyclohexylamine with di- and triols. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 433—436 (англ.).—Получена серия аддуктов дициклогексильмина (I) с диолами и триолами (в скобках даны т-ры плавления): этиленгликолем ( $70^\circ$ ) (II), 1,2- и 1,3-пропандиолами ( $49-49,5$ ;  $53^\circ$ ); 1,4-, 2,3- и 1,3-бутандиолами ( $68-69^\circ$ ;  $63,5-64,5^\circ$ ; ниже комнатной т-ры); 2-цис- и 2-транс-1,4-бутендиолами ( $49,5-51^\circ$ ;  $68-69^\circ$ ); 2-бутин-1,4-диолом ( $59,5^\circ$ ), 1,5-пентандиолом ( $39,5-42^\circ$ ), 1,6-гександиолом ( $59,5-60,5^\circ$ ); 2,4-гексадиен-1,6-диолом ( $68,5-69^\circ$ ); 1,7-гептандиолом ( $58-59^\circ$ ); диэтиленгликолем ( $25-25,5^\circ$ ); гидрионинамином ( $151-152^\circ$ ); 1,4-ди-( $\beta$ -фенил- $\alpha$ -оксиэтил)-бензолом ( $78,5-80^\circ$ ) (III), глицерином ( $38,5-39,5^\circ$ ) (IV); 1,2,4-бутантриолом ( $46-47^\circ$ ) (V); (-)-1,2,5-пентантриолом ( $27-28^\circ$ ) и 1,2,6-гексантриолом ( $49-50^\circ$ ) (VI). Все диолы дают аддукты состава 1:2 (гликоль:амин); триолы, кроме IV, аддукты состава 1:3, IV—аддукт состава 2:3. Аддукты легко растворимы в основных органич. р-рителях и особенно легко перекристаллизовываются из ацетона. При действии воды разлагаются на исходные компоненты. Приведены ИК-спектры в области  $1000-3750 \text{ см}^{-1}$  I, II, V, аддуктов II, IV и V с I. Спектры указывают на наличие сильных межмолекулярных водородных связей в исходных спиртах. Образование аддуктов происходит за счет сильных межмолекулярных водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ . При образовании аддуктов гликолей рвутся почти все водородные связи между молекулами спиртов, при образовании аддуктов триолов часть старых водородных связей сохраняется. Этим объясняется легкая возгонка аддуктов диолов и невозможность аддуктов триолов. У спиртов типа  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  и  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$  точки плавления аддуктов с четным  $n$  выше, чем у аддуктов с нечетным  $n$ . Определение мол. веса аддуктов II, III и VI криоскопич. методом и методом изотермич. перегонки указывает на диссоциацию аддуктов в р-ре. Третьичные гликоли, 2-аминоэтанол, 1,8-терпин и (-)-ментол не дают аддуктов, по-видимому, из-за стерич. препятствий. Аддукты синтезировались по следующей типовой методике. Смесь 1 моля диола и равного объема ацетона прибавлялась к р-ру 2 молей дициклогексильмина в равном объеме ацетона. Смесь ставилась на несколько часов в холодильник до полной кристаллизации. Кристаллы фильтровались и перекристаллизовывались из ацетона. Для очистки аддуктов диолов применялась также возгонка в вакууме.

Б. Локшин

5B199. Межмолекулярное взаимодействие колебаний в молекулярных кристаллах. Dows David A. Intermolecular coupling of vibrations in molecular crystals. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1342—1347 (англ.).—Частоты внутримолекулярных колебаний испытывают в мол. кристалле расщепление, вызываемое межмолекулярными взаимодействиями. Потенциальная функция  $V$  этих взаимодействий вычисляется двумя способами: она представлена в виде 1) суммы парных дипольных взаимодействий и 2) суммы атом-

ных взаимодействий. Силовые постоянные имеют вид вторых производных от  $V$  по нормальным координатам изолированных молекул. Оба метода вычисления  $V$  и силовых постоянных применены к кристаллу хлористого метила, ячейка которого содержит 4 молекулы и обладает симметрией  $C_{2v}$ . Из нормальных координат отдельных молекул составлены координаты симметрии, с помощью которых квадраты частот колебаний оказывается возможным представить в виде линейных комбинаций силовых постоянных. Вычисленные по первому способу расщепления  $\Delta\lambda$  в большинстве случаев значительно меньше их опытных значений. По второму способу энергия отталкивания атомов водорода вычисляется с помощью функции, предложенной ранее (Boer de J., *Physica*, 1942, 9, 363), и для  $\beta = -\partial^2 V / \partial r^2$  ( $r$  — расстояние между атомами водорода) получается значение  $6,1 \cdot 10 \text{ эрг/см}^2$ , при котором вычисленные и опытные  $\Delta\lambda$  снова не совпадают. Лишь после принятия для  $\beta$  удвоенного значения достигается совпадение для тех колебаний, в которых преимущественно участвуют атомы водорода. Для частот колебаний с преимущественным участием атомов хлора совпадение  $\Delta\lambda$  остается плохим, так как взаимодействие этих атомов не учитывалось в расчете. М. Ковнер

**5Б200.** Изучение ассоциации диазоаминобензола методом инфракрасной спектроскопии. Dyall L. K. An infra-red study of the association of diazoaminobenzene. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 2, 230—235 (англ.). — Изучение ИК-спектров диазоаминобензола (I) в различных растворителях подтверждает существование в р-рах циклич. димеров I с двумя водородными связями (BC). Исключение составляет р-р в пиридине, где вследствие большой прочности BC между пиридином и I не происходит димеризации I. В р-ре  $\text{CCl}_4$  константа димеризации равна  $1,2 \pm 0,2 \text{ л моль}^{-1}$ . Указывается на наличие прямолинейной зависимости между  $\Delta\nu/\nu$  для  $\nu(\text{NH})$  пиррола и  $\Delta\nu/\nu$  для  $\nu(\text{NH})$  I. Аналогичное явление отмечается для о-нитроанилина, что свидетельствует об отсутствии в нем прочной внутримолекулярной BC.

**5Б201.** Перенос протона в системах с водородными связями. Bellamy L. J., Rogasch P. E. Proton transfer in hydrogen bonded systems. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A 257, № 1288, 98—108 (англ.). — Исследован вопрос о возможности переноса протона (ПП) в возбужденном колебательном состоянии димеров ряда молекул, связанных водородными связями (BC).  $\text{S} \cdots \text{H} - \text{N}$  (2-пиридон, меркаптобензотриазол)  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$  (2-пиридон),  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$  (оксинафтихинон, бикарбонаты натрия и калия, 5,5-диметилциклогексан-1,3-дион, 2-метил-бис-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион). Произведен подробный анализ ИК-спектров перечисленных соединений (и их дейтероизотопов) в области вал. кол.  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ,  $\nu(\text{N}-\text{D})$ ,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ,  $\nu(\text{O}-\text{D})$ . Сделан вывод о возможности ПП в BC в перечисленных соединениях: BC очень прочны, полосы  $\nu(\text{N}-\text{H})$  и  $\nu(\text{O}-\text{H})$  очень интенсивны и широки. Отношение частот  $\nu(\text{X}-\text{H}) : \nu(\text{X}-\text{D}) \approx 1,30$  во всех исследованных  $\nu$ -вах (вместо 1,40, как следует из отношения масс D и H). Отмечается, что перенос дейтерона сильно затруднен (по сравнению с ПП). По этой причине, расстояния  $\text{O} \cdots \text{O}$  в мостиках  $\text{O}-\text{D} \cdots \text{O}$  длиннее, чем в мостиках  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  (последние укорочены благодаря вкладу состояния  $\text{O} \cdots \text{OH}^+$ ). Подчеркивается, что сделанные выводы о ПП относятся только к возбужденному колебательному состоянию: вероятность ПП в основном колебательном состоянии незначительна.

**5Б202.** Водородная связь в ди-п-хлорфенилгидрофосфате. Hadži D., Novak A. Hydrogen bonding in di-*p*-chlorophenyl hydrogen phosphate. «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 241—242 (англ.). — На основании изучения ИК-спектров ди-п-хлорфенилгидрофосфата сделан вывод, что водородная связь в кристалле этого

эфира имеет симметричное строение. Очень интенсивная полоса при  $1115 \text{ см}^{-1}$  приписана деф. кол.  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ . В. Матрюков

См. также: Структура молекул: неорганич. 5Б231; органич. 5Б234, 5Б236, 5С124. Комплексные соединения 5Б34. Спектры 2Б256, 5Б250, 5Б281, 5Б282, 5Б283, 2Б301, 5Б14, 5К2, 5К3. Дипольные моменты и диэлектрич. свойства 5С138. Магнитные свойства 5Б330—5Б350, 3Б403, 5Б473. Реакционная способность 5К13. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь 5Б385, 5Б705. Приборы для исследования строения молекул 5Е3, 5Е4, 5Е6—5Е8, 5Е21. Другие вопр.: 5Б230 «О хим. связи в молекуле ацетилацетонатов трехвалентных металлов»

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы Д. К. Белащенко, Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер, А. Н. Штейнберг

**5Б203.** Структура и физические свойства неорганических веществ. Zikmund Miroslav. Struktura a fyzikálne vlastnosti anorganických látok. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 4, 304—324 (словацк.). — Обзор. Библ. 76 назв.

**5Б204.** Структурная химия солей борной кислоты. Чжоу Гун-ду. «Хуасю тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 3, 1—9 (кит.). — Обзор. Библ. 31 назв.

**5Б205.** Рентгеновская кристаллография — область сотрудничества ряда наук. Lipson H. X-ray crystallography — a meeting place of the sciences. «Contempor. Phys.», 1960, 1, № 5, 370—384 (англ.).

**5Б206.** Смешаннослойные сростания и изоморфизм минералов глины. Франк-Каменецкий В. А. «Докл. к собранию Междунар. комис. по изуч. глин». М., АН СССР, 1960, 20—28 (рез. англ.). — Отмечается, что сложность состава глинистых минералов и кажущаяся пирота проявления изоморфизма могут быть обусловлены следующими факторами: а) образованием действительных изоморфных смесей, где осуществляется атомарный характер замещения (эти явления в связи с ограниченными условиями образования и существования глинистых минералов менее широко среди них распространены, чем в других группах силикатов); б) образованием смешаннослойных сростаний глинистых минералов, когда они, находясь в дисперсном состоянии, образуют совместную структурную постройку, в которой слои различного состава и строения могут быть расположены беспорядочно или в различной степени упорядоченности (при этом могут выявляться самые разнообразные ряды «псевдоизоморфных смесей»); в) наличием трудно учитываемых примесей и включений аморфных и кристаллич. (дисперсных) фаз, которые главным образом представлены окислами и гидроокислами железа, алюминия и др. Рентгенографич. исследование глин, основанное не на формальном сопоставлении дифракционных картинок с аналогичными данными для эталонов, а на выявлении с той или иной степенью детальности структурной характеристики входящих в исследуемый образец минералов, позволяет выявить не только минер. состав, но и устанавливать в минералах, входящих в глину, истинные изоморфные соотношения и смешаннослойные сростки. На этой основе открываются возможности для обоснованного расчета структурных ф-л глинистых минералов. Так называемые «суммарные кристаллохимические формулы» глинистых минералов, не учитывающие их действительной кристаллохим. характеристики, имеют ограниченное значение, так как в них часто объединяются вместе компоненты, имеющие структурно совершенно различный характер. Отмечается рядом исследователей исключительная широта



интенсив-  
Р—О—Н  
астрономов

5Б231;  
единения  
5Б283,  
и д.  
5Б339—  
5Ж13.  
ая связь  
строения  
е вопр.:  
етонатов

ская,  
ерг

неогра-  
Struktúra  
nem. zve-  
р. Библ.

икелоты,  
onghano,

-область  
crystal-  
tempor.

морфизм

В. А.  
и, глины,  
течается,  
и казку-  
ут быть  
ованном  
составляет  
ления в  
ия и су-  
широко  
пах си-  
сраста-  
в дис-  
структур-  
и строе-  
и в раз-  
м могут  
евдоэко-  
ываемых  
ч. (дис-  
тавления  
я и др.  
е не на-  
картия с  
явления  
ной ха-  
к мине-  
гав, но в  
и, истин-  
слозные  
ости для  
инистых  
галлюхи-  
учити-  
актери-  
к в них  
еющие  
отмечае-  
широ

проявления изоморфизма в глинистых минералах в действительности не имеет места. Значительно чаще в них присутствуют дисперсные смеси и смешанно-слоистые строения.

В. Франк-Каменецкий  
5Б207. О символах пространственных групп. Меллер G. Über Raumgruppensymbole. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 155—177 (нем.; рез. англ.).—230 пространственных групп выведены при предпочтительном использовании центра симметрии и осей симметрии. Процедура вывода приводит к таким символам пространственных групп, которые характеризуют не только саму группу, но и положение элементов симметрии относительно координатных осей. Автор ссылается на аналогичную работу советских авторов (РЖХим, 1960, № 2, 3694; № 7, 25486).

Т. Тархова  
5Б208. Статические искажения и ослабление интенсивности линий на рентгенограмме или нейтронограмме в твердых растворах с границентрированной кубической решеткой. Криволаз М. А. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 2, 169—182.—Смещения атомов кристалла на различных расстояниях от примесных атомов и средние квадратичные смещения в р-рах замещения и внедрения с границентр. куб. решеткой определены с учетом атомной структуры кристалла. Выведены ф-лы, выражающие эти величины через производную атомного объема по конции и модули упругости. Определена величина  $L^0$ , характеризующая показатель экспоненциала в факторе ослабления интенсивности правильных отражений, связанном со статич. смещениями. Для ряда р-ров вычислены численные значения  $L^0$  и смещений атомов. С учетом анизотропии найдены смещения атомов куб. кристалла на больших расстояниях от примесного атома. Исследовано влияние установления ближнего порядка на величину  $L^0$  и показано, что это влияние может быть значительным.

Резюме автора  
5Б209. К определению ближнего порядка в многокомпонентном неупорядоченном твердом растворе. Мень А. Н. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 1, 145—148.

5Б210. Об аппроксимации нескольких точек плоскостью методом наименьших квадратов. Blow D. M. To fit a plane to a set of points by least squares. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 2, 168 (англ.).—При решении поставленной проблемы (в частности, при переходе от координат, связанных с осями ячейки, к декартовым координатам) достигнуто более простое решение, чем в ранее опубликованной работе (РЖХим, 1960, № 7, 25492). Ход вычислений проиллюстрирован также на примере фенилглютендиона.

В. Илюхин  
5Б211. Самосогласование внутреннего поля радиации для компенсации линейного изменения межплоскостных расстояний  $d$  при дифракции рентгеновских лучей. Cole H., Brock G. E. Self-adjustment of internal radiation field to compensate for linearly varying  $d$  spacing in X-ray diffraction. «Phys. Rev.», 1959, 116, № 4, 868—873 (англ.).—При симметричной лауэвской дифракции рентгеновских лучей в совершенном кристалле происходит падение энергии вдоль плоскостей дифракции. Если плоскости расходятся веером, как при эластичной деформации, то с изменением  $d$  меняется картина излучения (для сохранения условий дифракции) и угол Брегга будет отличаться от входного угла Брегга на величину, пропорциональную изгибу. Исследованы кристаллы Ge, которые считали совершенными из-за отсутствия дефектов травления; однако различные аномалии в интенсивности указывают, что дефекты все-таки существуют.

В. Илюхин  
5Б212. Изменение эффективного коэффициента поглощения рентгеновских лучей гетерогенных пластинок с изменением размеров частиц. Mitra G. B., Wilson A. J. C. Variation with particle size of the effective X-ray absorption coefficient of heterogeneous slabs. «Brit. J. Appl. Phys.», 1960, 11, № 4, 43—45 (англ.).—

Указывается, что эффективный коэф. поглощения при прохождении рентгеновских лучей через неоднородные пластинки отличается от средневзвешенного коэф. поглощения из-за случайных флуктуаций числа частиц каждого типа вдоль различных параллельных направлений. Для разных случаев неоднородных образцов, составленных из двух или более компонентов, даны ф-лы фактора поглощения, среднего и эффективного коэф. поглощения (ф-лы выведены в предположении, что распределение числа частиц от слоя к слою подчиняется закону Гаусса). Для каждого случая  $\mu(\text{эфф.}) < \mu$  и эта разность увеличивается с увеличением самих частиц.

В. Илюхин  
5Б213. О влиянии электронов связи на интенсивности рентгеновских рефлексов алмаза. Brill R. Über den Einfluss der Bindungselektronen auf die Intensitäten der Röntgenreflexe des Diamanten. «Z. Elektrochem.», 1959, 63, № 9-10, 1088—1091 (нем.).—Введением фактора рассеяния  $f_e$ , соответствующего ступеню электронной плотности между соседними ковалентно-связанными атомами С в алмазе, достигнуто снижение расхождения между эксперим. и расчетными структурными амплитудами с малыми углами дифракции ( $\sin \theta/\lambda < 0,5$ ). Двумя независимыми путями получено выражение вида  $f_e = c_1 \exp(-c_2 b^2)$ , где  $c_1 \approx 0,34 - 0,45$ ,  $c_2 \approx (1,85 - 2,05) \cdot 10^{-16}$ ,  $b = 2 \sin \theta/\lambda$ . Учет  $f_e$  привел к снижению фактора недостоверности на 4%. Эффект рассеяния ступенем электронной плотности между атомами С, по мнению автора, может играть роль при низкотемпературных сдвигах органич. в-в.

В. Левдик  
5Б214. Точное определение положения и формы изоморфно-замещенных групп тяжелых атомов в белках. Rossmann M. G. The accurate determination of the position and shape of heavy-atom replacement groups in proteins. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 3, 221—226 (англ.).—Предлагается для определения относительных положений групп тяжелых атомов в различных изоморфных соединениях использовать, кроме функций Перутца, ряды Фурье с коэф.  $(|\bar{F}_1| - |\bar{F}_2|)^2$ , где  $\bar{F}_1 = \bar{F} + \bar{f}_1$ ,  $\bar{F}_2 = \bar{F} + \bar{f}_2$  — структурные амплитуды двух изоморфных соединений;  $\bar{F}$ ,  $\bar{f}_1$ ,  $\bar{f}_2$  — части структурной амплитуды чистого белка и групп тяжелых атомов соответственно. Возможность использования такой функции вытекает из того, что для большинства рефлексов доля интенсивности, обусловленная тяжелыми атомами, присоединенными к белку, мала по сравнению с долей, приходящейся на чистый белок; поэтому  $\cos \phi \approx 1$  ( $\phi$  — разность фаз  $\bar{F}_1$  и  $\bar{F}_2$ ). Следовательно,  $(\bar{F}_1 - \bar{F}_2)^2 \approx (|\bar{F}_1| - |\bar{F}_2|)^2$ . Предлагаемая функция может быть использована также для определения формы пиков тяжелых атомов.

Г. Г.  
5Б215. Влияние нейтронного облучения на структуру молибдена. Бутра Ф. П. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 2, 223—225.—Показано, что нейтронное облучение Мо вызывает резкое усиление диффузного рассеяния рентгеновских лучей и увеличение периода решетки на 0,03%. Эти явления объясняются статич. искажениями кристаллич. решетки, которые устойчивы до 600° и отжигаются полностью при 850°.

Резюме автора  
5Б216. Структура полимерной серы. Часть I. Молекулярная конформация. Liquori Alfonso Maria, Ripamonti Alberto. Struttura dello zolfo polimerico. Nota I. Conformazione molecolare. «Ricerca scient.», 1959, 29, № 10, 2186—2190 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Рентгенограмма ориентированных волокон полимерной S, обработанных H<sub>2</sub>S, проанализирована методом преобразования Фурье. В первом приближении цепочки полимерной S имеют спиральную конформацию S<sub>3</sub><sup>10</sup> с периодом идентичности 13,70 Å и 10 атомами S и тремя витками в пределах этого периода. Оптич. дифракция

от соответствующей макроскопич. модели и рассчитанные интенсивности рефлексов удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Эти результаты подтверждают ранее полученные расчеты (РЖХим, 1958, № 12, 38688).

**5Б217. Параметры решетки и устойчивость сплавов с плотнейшей гексагональной упаковкой: Cu—Ga, Cu—Ge и Ag—Al.** Massalski T. B., Cockayne B. The lattice spacings and the stability of close-packed hexagonal Cu—Ga, Cu—Ge and Ag—Al alloys. «Acta metallurg.», 1959, 7, № 12, 762—768 (англ.; рез. франц., нем.).—Найдена зависимость параметров решеток  $\zeta$ -фазы в системах Cu—Ga, Cu—Ge и Ag—Al от состава и отношения ( $e/a$ ) числа валентных электронов к числу атомов ( $e/a$  в пределах 1,36—1,8). Образцы охлаждались с 550°. Результаты показывают, что перекрывание поверхности Ферми с гранями {1011} зоны Бриллюэна появляется при  $e/a$ , равном 1,415 для Cu—Ge, 1,43 для Cu—Ga, 1,47 для Ag—Cr. Во всех трех системах относительное изменение параметра  $a$  происходит вследствие этого перекрывания. При больших значениях  $e/a$  оно линейно и составляет  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  на каждую 0,1 ( $e/a$ ). В системе Ag—Cr изменение наклона  $c$  в функции от  $e/a$  в точке  $e/a = 1,62$  объясняется взаимодействием уровня Ферми с гранью {1011} и частично {1011} зоны Бриллюэна. Точность измерения параметров достигалась расчетом параметра  $a$  по последним восьми разрешенным линиям с последующей экстраполяцией данных на  $\theta = 90^\circ$ . Параметр  $c$  рассчитывался из соотношения  $c/a$ . Т-ра при проведении опытов 26 ± 2°.

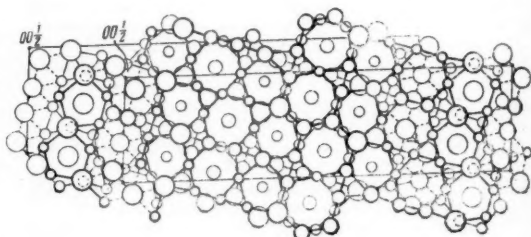
**5Б218. Фазы Лавеса, содержащие иттрий и переходные элементы.** Beaudry B. J., Haeffling J. F., Daane A. H. Some Laves phases of yttrium with transition elements. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 9, 743—744 (англ.).—Рентгенографически (камера Нореяло,  $\lambda\text{Cu}$ ) изучены сплавы, близкие по составу к  $\text{YNi}_2$  (I),  $\text{YCo}_2$  (II),  $\text{YFe}_2$  (III) и  $\text{YMn}_2$  (IV). Параметры куб. решетки: I 7,181, II 7,216, III 7,357, IV 7,680 Å. Все изученные сплавы изоструктурны и имеют ф. гр.  $Fd\bar{3}m$ . Структура найдена методом проб. Положения атомов: 8 Y 0, 0, 0;  $1/4, 1/4, 1/4$  и т. д.; 16 M  $5/8, 5/8, 5/8; 7/8, 7/8, 5/8$  и т. д. II, III и IV имеют очень узкую область гомогенности. Для I наблюдается область переменного состава, соответствующая 0,7 ат. % Ni. Изученные фазы при нагревании претерпевают перитектич. разложение. II, 3.

**5Б219. Нестехиометричность гидрида лантана.** Goon Edward J. The non-stoichiometry of lanthanum hydride. «J. Phys. Chem.», 1959, 63, № 12, 2018—2021 (англ.).—Рентгенографически на высокотемпературной установке (т-ра до 650° и давление до 42 атм) исследованы образцы  $\text{LaH}_n$ , где  $2 < n < 3$ . Приводятся графики зависимости параметра решетки (структура типа  $\text{CaF}_2$ ) от т-ры, от различного состава (от  $\text{LaH}_2$  до  $\text{LaH}_3$ ) при комнатной т-ре и график аномального расширения  $\text{LaH}_n$  от т-ры. Обсуждается процесс заполнения атомами H тетраэдрич. и октаэдрич. пустот и возможность возникновения дефекта Шоттки при удалении водорода у соединений, подобных  $\text{LaH}_n$ . Энергия, необходимая для создания водородной вакансии, определена равной 0,10 эв. Результаты исследования показывают, что гидрид La существует при высоких т-рах как нестехиометрич. соединение. Сделан вывод, что нестехиометрия является результатом сдвига атомов H из октаэдрич. пустот без обязательного образования дефектов Шоттки в La-решетке гидрида. Н. Кумскова

**5Б220. Дифракционное определение структуры пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ , выросшей на меди.** Borie Bernard. A diffraction measurement of the structure of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films grown on copper. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 7, 542—545 (англ.).—Предложен метод дифрактометрич. определения профиля брегговского максимума от очень тонких (100—500 Å) окисных пленок на металлах. по

верхности. По характеру профиля можно определить напряжения в пленке и ее толщину. Осуществление метода связано с использованием строго монохроматизированного излучения (монокроматор с кристаллом LiF) и получением монокристаллич. пленки. Дано теоретич. обоснование метода. Для эксперим. проверки использованы пленки, полученные на грани (110) монокристалла Cu при 250° и давлении  $\text{O}_2$  1 атм. Точность метода подтверждена сопоставлением результатов измерений толщины пленки при помощи рентгеновских лучей и поляризационного спектрометра. Расхождения в толщине, определенной двумя методами, автор связывает с тем, что спектрометр измеряет суммарную толщину, в то время как дифрактометр чувствителен только к той части пленки, которая имеет монокристаллич. структуру. Отмечено, что часть пленки вблизи границы раздела может быть аморфной. Автор считает, что дифрактометрич. измерение толщины пленки должно иметь большую точность, чем спектрометрическое.

**5Б221. Кристаллическая структура R-фазы Mo—Co—Cr.** Komura Yukitomo, Sly William G., Shoemaker David P. The crystal structure of the R phase, Mo—Co—Cr. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 8, 575—585 (англ.).—В результате рентгенографии исследования монокристалла определена кристаллич. структура R-фазы в системе Mo—Co—Cr с атомным соотношением 30,4:51,3:18,3. Образец отжигался в течение многих часов при 1200°. Параметры решетки по рентгенограмме порошка (Fe—K $\alpha$ , Cr—K $\alpha$ ):



$a$  9,011 Å,  $a$   $74^\circ 27,5' \pm 2'$  ( $a$  10,903,  $c$  19,342 Å),  $q$  (изм.) 9,011, ф. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 53$ . Схема размещения атомов определена по проекции Паттерсона и на основании кристаллохим. соображений. Уточнение параметров проведено методом минимализации разницы между межатомами расстояниями, вычисленными по координатам и по расстояниям, полученным по суммам радиусов для соответствующих полиэдров. Уточнение параметров и атомов Mo проведено также по интенсивностям рефлексов методом наименьших квадратов по программе NYXR-1 (более 15 циклов). Учтены температурный и форм-факторы;  $R = 9,6\%$ .  $A_{(1)}$  в 3(b);  $A_{(2)}$  в 6(c)  $z$  0,3044;  $D_{(1)}$  в 6(c)  $z = 0,0735$ ; все остальные в 18(f):  $A_{(3)}$  0,1596; 0,2470; 0,0020;  $A_{(4)}$  0,0509; 0,2790; 0,1000;  $A_{(5)}$  0,0212; 0,1393; 0,1962;  $A_{(6)}$  0,2250; 0,1969; 0,2685;  $B_{(1)}$  0,1759; 0,1263; 0,3969;  $B_{(2)}$  0,1132; 0,2687; 0,4652;  $C_{(1)}$  0,0330; 0,2579; 0,3183;  $D_{(2)}$  0,2671; 0,2218; 0,1222, A — к. ч. 12 (икосаэдр.), B — к. ч. 14, C — к. ч. 15, D — к. ч. 16. Все многогранники образованы только треугольными гранями. Структура (см. на рис. проекцию на (135) сопоставлена с родственными  $\sigma$ -,  $\mu$ -,  $P$ -и другими фазами и рассмотрена с точки зрения теории Франка—Каспера о строении сложных сплавов, образованных только тетраэдрами. Приведен список межатоминых расстояний. Н. Смирнова

**5Б222. О сложных сульфидных минералах. VII. К кристаллической структуре козалита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ .** Weitz G., Hellner E. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VII. Zur Kristallstruktur des Co-

salts,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 385—402 (нем.; рез. англ.).—Определена структура козалаита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  (I) на образце из месторождения Нордмаркен (Швеция). Параметры решетки:  $a$  19,101,  $b$  23,913,  $c$  4,061 Å,  $Z$  = 8, ф. гр.  $Pb\bar{m}$ . Все атомы занимают положение  $4(c)$   $xu \frac{1}{4}$ . Интенсивности измерены на микрофотомере. Учен фактор поглощения. Трехмерный синтез Паттерсона и последующее разложение в ряды Фурье позволили определить положение тяжелых атомов. Проекция Паттерсона расшифрована методом положений. Атомы S размещены на основе геометрии соображений. Уточнение координат атомов проведено по методу наименьших квадратов. Коэф. достоверности  $R$  = 0,245. Все атомы в структуре расположены в двух слоях на высоте  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$ . Структура I содержит большие взаимосвязанные области, структурно аналогичные типу  $\text{PbS}$ . Внутри этих областей располагаются атомы Pb и Bi с к. ч. 6, на границе областей — атомы Pb с к. ч. 8. Между областями наблюдаются также укороченные расстояния S—S 3,27 Å, которые авторы относят к пиритовому типу. Разделение положений Pb и Bi проведено на основании анализа межатомных расстояний. К. ч. Bi 6, расстояния Bi—S изменяются в пределах 2,54—3,44; к. ч. Pb 6 (2,74—2,97) и 8 (2,90—3,54). Сделано предположение о статистич. размещении атомов Fe и Cu, обычно присутствующих в I, в двух положениях по четырех, занимаемых атомами Pb. Сообщение VI см. РЖХим, 1961, 4Б155. Е. Романова

5Б223. О манганате бария и некоторых аналогичных соединениях. Jellinek F. On barium manganate and some related compounds. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 329—331 (англ.).—Рентгенографически (метод порошка;  $\lambda$  Cu- $K_\alpha$ , камера диам. 114,6 мм) определены параметры решетки следующих соединений (в Å):  $\text{BaCrO}_4$   $a$  9,103,  $b$  5,526,  $c$  7,337;  $\text{BaMnO}_4$  9,065; 5,472; 7,304;  $\text{BaFeO}_4$  9,103; 5,446; 7,301;  $\text{BaSO}_4$  8,886; 5,456; 7,155;  $\text{BaSeO}_4$  9,034; 5,645; 7,364. Соединения кристаллизуются в структурном типе  $\text{BaSO}_4$ . Все образцы предварительно высушивались при 120°.  $\text{BaMnO}_4$  получен по видоизмененной методике по сравнению с ранее описанной (Schlesinger H. J., Siems H. B., J. Amer. Chem. Soc., 1924, 46, 1965). Однако полученный продукт являлся не чистым  $\text{BaMnO}_4$ , а, по-видимому, имеет состав  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \times x(\text{Mn}^{6+}_{1-2x}\text{Mn}^{7+}_{2x})\text{O}_3$ . Попытки получить  $\text{BaMnO}_4$  по методу Агладзе и Берикашвили (Сообщ. АН Груз. ССР, 1949, 10, 275) путем нагревания смеси  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnO}_2$  и следов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 600° приводили к получению  $\text{Ba}_2(\text{MnO}_4)_2$ , имеющего ромбоэдрич. ячейку типа  $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_2$  с параметрами  $a$  5,695,  $c$  21,48 Å. А. А.

5Б224. Температурное изменение параметра решетки и коэффициент термического расширения хлората натрия. Deshpande V. T., Mudholker V. M. Temperature variation of the lattice constant and the coefficient of thermal expansion of sodium chlorate. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 6, 483—486 (англ.).—Приводятся результаты прецизионного измерения параметра решетки  $\text{NaClO}_3$  в температурном интервале 30—232°. Подробно описана методика съемки рентгенограмм, измерения т-ры образца и рентгенограмм. Изучены систематич. ошибки с привлечением техники экстраполяции и метода наименьших квадратов. Средняя величина параметра, приведенная к 15°, равна  $a_{15} = 6,5726 \pm 0,0002$  Å. На основании исследования полученных значений параметров в зависимости от т-ры получено уравнение для кривой, описывающей температурное изменение коэф. термич. расширения  $\alpha$  во всем интервале т-р:  $\alpha = 4,029 \cdot 10^{-5} + 1,459 \cdot 10^{-8} T + 5,959 \cdot 10^{-10} T^2$ , точность которого авторы оценивают в 3%. Полученные результаты представлены в виде числовых таблиц и графиков. Сравниваются полученные рентгенографически значения  $\alpha$  при различных т-рах с определенными микроскопич. методами. Рент-

геновские данные при высоких т-рах дают значительно большие значения. Предложено качеств. объяснение этого расхождения из-за несовершенства монокристаллов. Т. Тархова

5Б225. Рентгенографическое, диэлектрическое и оптическое изучение сегнетоэлектрика метатитаната свинца и родственных соединений. Subbarao E. C., Shirane G., Jona F. X-ray, dielectric, and optical study of ferroelectric lead metatantalate and related compounds. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 3, 226—231 (англ.).—Установлено, что  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$  существует в двух формах: ромбоэдрич. (не сегнетоэлектрич.), стабильной при  $< 1150^\circ$ , и сегнетоэлектрич., ромбич. Ромбоэдрич. модификация получена нагреванием смеси  $\text{PbO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в мол. соотношении 3:1:1 в Рт-тигле в течение 4 час. при 1100° с последующим медленным (40° в час) охлаждением. Кристаллы пластинчатые, гексагон. габитуса. По рентгенограммам вращения определены параметры:  $a$  7,147 Å,  $\alpha$  94°47',  $\rho$  6,6,  $Z$  = 2. Нагреванием этой модификации с добавками  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  при 1400° в течение 18 час. получена ромбич.  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$  с преобладающим развитием граней {100} и малым развитием {110}. Параметры решетки:  $a$  17,68,  $b$  17,72,  $c$  7,754 Å,  $\rho$  7,9,  $Z$  = 16. Оптич. константы:  $n_D - n_F$  0,016,  $n_g - n_m$  0,043,  $n_g - n_F$  0,059. Диэлектрич. константа вдоль [001] равна 150, перпендикулярно этой оси 300 или 700. Коэф. линейного термич. расширения  $4 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> ниже и  $8 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> выше т-ры преобразования. Наблюдалось постепенное изменение оптич. и диэлектрич. констант с повышением т-ры от комнатной до 365°. Диэлектрич. константы вдоль оси с изменяются мало, но сильно увеличиваются в направлениях, перпендикулярных этой оси. Т-ра Кюри 265°. Синтезированный ряд образцов системы  $\text{PbTa}_2\text{O}_6 - \text{PbNb}_2\text{O}_6$  и на дифрактометре Норелко определены их параметры:  $a$  и  $c$  изменяются линейно с составом,  $b$  обнаруживает прерывность, обусловленную, по-видимому, структурным изменением. Получены твердые т-ры в системах  $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{PbTa}_2\text{O}_6 - \text{SrTa}_2\text{O}_6$ . Минимум т-ры Кюри наблюдался при ~35%  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  в системе  $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ . В системе  $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{Ta}_2\text{O}_6$  точка Кюри линейно уменьшается с содержанием Sr. Г. С.

5Б226. Кристаллическая структура  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Liebau F. Die Kristallstrukturen von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . «Z. Naturforsch.», 1960, 15b, № 7, 467 (нем.).—Рентгенографически (методы вращения Вейсберга) исследован ряд слоистых силикатов.  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; параметры решетки:  $a$  5,82,  $b$  14,66,  $c$  4,79 Å,  $Z$  = 4, ф. гр.  $C_2^2 - Cc$ . Основу структуры составляют тетраэдрич. слои  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ , параллельные (010). Расстояния: Si—O 1,56—1,69 Å, O—O в тетраэдре 2,52—2,76 Å; валентные углы: O—Si—O 102—118°, Si—O—Si 128°, 128° и 156°.  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ;  $a$  6,43,  $b$  15,46,  $c$  4,91 Å,  $Z$  = 4. Из-за сильно выраженной псевдосимметрии уверенно определена только проекция  $a$ ,  $b$ . Структурный мотив аналогичен мотиву в  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ;  $a$  6,55,  $b$  15,66,  $c$  4,91 Å,  $Z$  = 4. Структура почти такая же, как у  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Р. Шибалева

5Б227. Кристаллическая структура кеттнерита  $\text{CaBi}[\text{OF}(\text{CO}_3)]$ . Synček V., Zák L. The crystal structure of kettnerite,  $\text{CaBi}[\text{OF}(\text{CO}_3)]$ . «Чехосл. физ. ж.», 1960, B10, № 3, 195—207 (англ.; рез. русск.).—Рентгенографически (методы порошка, вращения и Вейсберга) изучена структура кеттнерита  $\text{CaBi}[\text{OF}(\text{CO}_3)]$  (I). Параметры ячейки:  $a = b$  5,36,  $c$  13,59 Å,  $\rho$  (эксп.) 5,80,  $\rho$  (теор.) 5,86,  $Z$  = 4. Структура изучена с помощью обычной и обобщенных проекций Паттерсона вдоль [010] и подтверждена проекцией электронной плотности. Структура состоит из пакетов (...Bi, 2O, Bi...) и (...Ca, 2F, Ca...), параллельных (001), между которыми находятся слои из группы  $\text{CO}_3$ . Симметрия пакетов  $P4/nmm$ . Однако поворот группы  $\text{CO}_3$  понижает сим-



метрию до ромбической. На более низкую, чем тетрагональная, симметрию указывает также двусносность кристаллов I. Наиболее высокая допустимая симметрия соответствует ф. гр. *Cmma*. Положения атомов для нее: В в 4(g)  $0\frac{1}{4}z$  с  $z = 0,095$ ; Са в 4(g)  $z = 0,401$ ; О в 4(a)  $\frac{1}{4}00$ ; F в 4(b)  $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$ . Координаты О из группы  $CO_3$  определить не удалось. Центр тяжести группы находится, по-видимому, в  $0\frac{1}{4}z$  с  $z \approx \frac{3}{4}$ . Авторы предполагают, что I является членом ряда висмутит — бейерит. Отмечается, что в отличие от других оксигалогенидов В в I отсутствует беспорядочное замещение  $Bi^{3+}$  на  $M^{2+}$ , что связано, по-видимому, с вхождением атомов F.

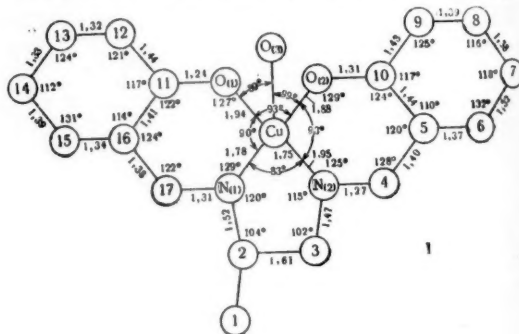
**5Б228. Рентгенографическое изучение явлений распада твердых растворов в скаергаардских пироксенах.** Brown M. G., Gay P. An X-ray study of exsolution phenomena in the Skaergaard pyroxenes. «Mineral. Mag.», 1960, 32, № 248, 379—388 (англ.).—Ранее описанный (РЖХим, 1958, № 7, 20454) рентгеновский метод (метод качения с углом  $15^\circ$ ,  $\lambda Fe$ ) применен для изучения явлений распада твердых р-ров в пироксенах из Скаергаардской интрузии: авгиты, пикситы, ортопироксены. Рентгенограммы качения вокруг оси с сняты с 50 образцов; полученные данные об их составе и структурной природе хорошо согласуются с результатами оптич. исследования. Подчеркивается несомненное преимущество параллельного рентгеновского и оптич. исследования.

**5Б229. Кристаллическая структура  $CuI \cdot CH_3NC$ .** Fisher P. June, Taylor Noel E., Harding Margorie M. The crystal structure of cuprous iodide-methyl isocyanide. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2303—2309 (англ.).—Рентгенографически (методы колебания и Вейсберга,  $\lambda Cu-K\alpha$ ) изучены кристаллы  $CuI \cdot CH_3NC$ . Параметры монокл. решетки:  $a$  13,88,  $b$  13,20,  $c$  5,765 Å,  $\beta$   $105^\circ$ ,  $\rho$  (эксп.) 2,94,  $\rho$  (выч.) 3,02,  $Z = 8$ , ф. гр.  $C2/c$ . Для определения координат атомов построены проекции Паттерсона, а также обычные и обобщенные проекции электронной плотности. Структура состоит из двойных цепей атомов Cu и I, вытянутых вдоль оси с. Атомы  $Cu(1)$  окружены по тетраэдру атомами J, находящимися на расстояниях 2,64 и 2,67 Å; вокруг атомов  $Cu(2)$  (расположенных по краям цепи) по тетраэдрам размещаются по 2 атома J (общих с окружением  $Cu(1)$ ) и по 2 атома C изонитрильных групп на расстояниях 2,73 и 1,81 Å соответственно. Расстояния C—N равны 1,24 Å, N— $CH_3$  1,30 Å. Углы J—Cu—J в тетраэдре  $Cu(1)$   $114^\circ$ ,  $111^\circ$ ,  $107^\circ$  и  $103^\circ$ ; в тетраэдре  $Cu(2)$  углы J—Cu—J  $99^\circ$ , J—Cu—C  $110^\circ$  и  $104^\circ$ , C—Cu—C  $128^\circ$ ; углы  $Cu(1)$ —J— $Cu(1)$  равны  $66^\circ$ ,  $Cu(1)$ —J— $Cu(2)$   $108^\circ$  и  $79^\circ$ ; угол C—N— $CH_3$  равен  $174^\circ$ . Каждый атом J имеет соседями два атома  $Cu(1)$  и один атом  $Cu(2)$ . Последовательные атомы  $Cu(1)$  отстоят друг от друга только на 2,88 Å, что указывает на возможность связи между ними. Расстояние между цепями J... $CH_3$  составляет 3,9 Å. М. Д.

**5Б230. О химической связи в молекулах ацетилацетонатов трехвалентных металлов.** Шугам Е. А., Школьников Л. М. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 2, 386—387.—Обсуждаются результаты рентгенографич. исследования (РЖХим, 1960, № 18, 72329) изоструктурных кристаллов ацетилацетонатов Al (I), Cr (II) и Co (III). Величины средних межатомных расстояний (в Å) и валентных углов: I M—O 1,95, C—C 1,38, C—O 1,28, C— $CH_3$  1,53, O—M—O  $89^\circ$ , M—O—C  $131^\circ$ , C—C—C  $128^\circ$ , O—C—C  $122^\circ$ ; II 1,90, 1,40, 1,28, 1,53;  $93^\circ$ ,  $131^\circ$ ,  $127^\circ$ ,  $118^\circ$ ; III 1,92, 1,41, 1,27, 1,52,  $90^\circ$ ,  $132^\circ$ ,  $130^\circ$ ,  $118^\circ$ . Установлено, что в исследованных в-вах атом металла образует 6 равноценных ковалентных связей; двойные связи C=C и C=O в ацетилацетонном цикле делокализованы. Авторы считают, что характер связей M—O и делокализация двойных связей не зависят от состояния электронов на d-орбитах атомов металла. Последнее согласуется с результатами изучения ИК-

спектров (РЖХим, 1954, № 5, 17732) и противоречит предположениям, сделанным ранее (РЖХим, 1956, № 9, 24830). Авторы считают, что образование «бензольной» структуры ацетилацетонного цикла происходит при использовании p-орбит атомов металла. П. З.

**5Б231. Цветовая изомерия и строение некоторых координационных соединений меди. III. Структура моногидрата  $NN'$ -дисалицилденпропан-1,2-диамина меди. IV. Структура  $NN'$ -дисалицилденэтилендиамина меди.** The colour isomerism and structure of some copper co-ordination compounds. Part III. Llewellyn F. J., Waters T. N. The structure of  $NN'$ -disalicylidene-propane-1,2-diaminecopper monohydrate. Part IV. Hall D., Waters T. N. The structure of  $NN'$ -disalicylidene-ethylenediaminecopper. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2639—2643; 2644—2648 (англ.).—III. Проведено



рентгеноструктурное (методы колебания и вращения,  $\lambda Cu-K\alpha$ ) исследование зеленых кристаллов моногидрата  $NN'$ -дисалицилденпропан-1,2-диамина меди  $C_{17}H_{16}O_2N_2Cu \cdot H_2O$  (I). Параметры ромбич. решетки:  $a$  5,15,  $b$  13,22,  $c$  22,66 Å,  $\rho$  (флот.) 1,51,  $\rho$  (выч.) 1,556,  $Z = 4$ , ф. гр.  $P2_12_1$ . Координаты атомов определены с помощью обобщенных проекций Паттерсона, проекций Фурье и 2-мерных разностных синтезов. Факторы достоверности  $R(0kl) = 0,16$ ,  $R(h0l) = 0,18$ . Стандартные отклонения в координатах легких атомов 0,029 Å, атомов Cu 0,0049 Å. Координационный многогранник атома Cu — тетрагон, пирамида (см. рис.). Атом Cu находится на 0,2 Å выше почти плоского (с точностью до 0,03 Å) искаженного квадрата, образуемого атомами  $O(1)$ ,  $O(2)$ ,  $N(1)$  и  $N(2)$ . Почти перпендикулярно этой плоскости располагается связь Cu— $O(3)$  ( $H_2O$ ). Валентные углы, образуемые атомом Cu:  $O(1)$ —Cu— $O(2)$   $93^\circ$ ,  $O(2)$ —Cu— $N(2)$   $93^\circ$ ,  $N(2)$ —Cu— $N(1)$   $83^\circ$ ,  $N(1)$ —Cu— $O(1)$   $90^\circ$ ,  $O(1)$ —Cu— $O(3)$   $89^\circ$ ,  $O(2)$ —Cu— $O(3)$   $96^\circ$ ,  $N(2)$ —Cu— $O(3)$   $102^\circ$ ,  $N(1)$ —Cu— $O(3)$   $93^\circ$ . Молекула неплоская; отклонения от плоскости, проходящей через  $N(1)$ , Cu и  $N(2)$ , составляют  $-0,2$  Å для атома  $C(1)$  и  $+0,4$  Å для атома  $C(3)$ . Этилендиаминовый мостик находится в форме *gash*, как это уже наблюдалось в координационных соединениях (РЖХим, 1954, № 5, 17756). По мнению авторов, работа вновь подтверждает, что в зеленых комплексных соединениях координационное число атомов Cu  $> 4$ .

**IV. Проведено рентгеноструктурное (методы вращения и колебания,  $\lambda Cu-K\alpha$ ) исследование зеленых кристаллов  $NN'$ -дисалицилденэтилендиамина меди  $C_{16}H_{14}O_2N_2Cu$  (II). Параметры монокл. решетки:  $a$  26,55,  $b$  6,93,  $c$  14,60 Å,  $\beta$   $97,5^\circ$ ,  $\rho$  (флот.) 1,61,  $\rho$  (выч.) 1,644,  $Z = 3$ , ф. гр.  $C2/c$ . Координаты атомов определены с помощью обобщенных проекций Паттерсона, проекций Фурье и 2-мерных разностных рядов. Факторы достоверности  $R(hk0) = 0,20$ ,  $R(h0l) = 0,18$ . Молекулы попарно объединяют в димеры за счет двух связей Cu—O длиной 2,41 Å, подобно тому как это**

было обнаружено в (РЖХим, 1956, № 9, 24830). Авторы считают, что образование «бензольной» структуры ацетилацетонного цикла происходит при использовании p-орбит атомов металла. П. З.

электронная плоская динейная цепь, что в общем ранее не наблюдалось в структурах Stackelberg, подтверждающих координатное число II.

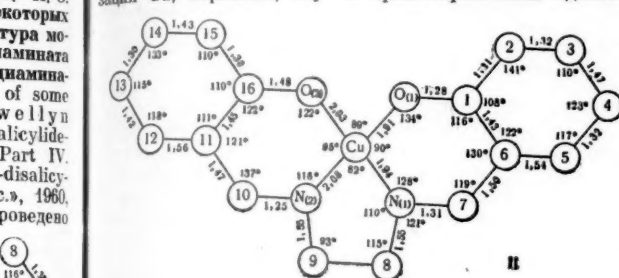
**5Б232. К. С., S. H. laborate.** 328—329 между гамма-метокситом (I), а по (РЖХим, 1956, № 10, 3418) пограммное ИК-анализ.

**5Б233. Effing, defauw, stamine p.** № 8, 681 статьи по 16,9, с 2 родных с

ва метод синтезов

8 Химия

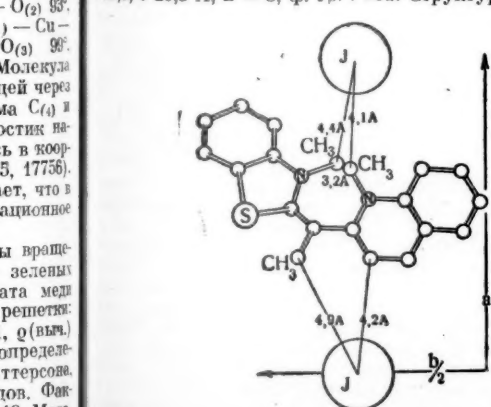
было обнаружено в структуре диметилглиоксимата Cu (РЖХим, 1959, № 17, 59854). Валентные углы, образуемые атомом Cu: O(2) — Cu — O(1) 89°, O(1) — Cu — N(1) 90°, N(1) — Cu — N(2) 82°, N(2) — Cu — O(2) 95°. Гибридизация Cu, вероятно,  $dsp^3$  с промотированием одного



электрона на высший уровень. Молекула в основном плоская (см. рис.); вместе с тем от плоскости, проходящей через атомы Cu, N(1) и N(2), атом C(9) отклоняется на -0,6 Å, а атом C(8) — на +0,1 Å. Отмечается, что в общих чертах структура совпадает с найденной ранее на основе рассмотрения упаковок молекул (von Stackelberg, L. anorg. Chem., 1947, 253, 136). Структура подтверждает, что в зеленых комплексных соединениях координационное число атома меди > 4. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 1, 146. П. Зоркий

5Б232. Тетрафтороборат тетраметиламмония. Moss K. C., Sharp D. W. A. Tetramethylammonium tetrafluoroborate. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 328—329 (англ.). — Установлено, что в результате р-ций между галогенидами тетраметиламмония и окси- или метокситрифторборной к-той образуется  $(CH_3)_4NBF_4$  (I), а не  $(CH_3)_4NBF_3OH$  (II), как считалось ранее (РЖХим, 1955, № 15, 31547). I и II близки по данным хим. анализа, имеют почти одинаковые т-ры плавления (418 и 414° соответственно) и идентичные порошковые диаграммы. Однако в пользу I свидетельствует исследование ИК-спектров, которое показало отсутствие водородных связей, присутствующих в  $KBF_3OH$ .

А. Анцыпкина  
5Б233. Структура монометинового цианина. Effinger J., Germain G., Meunier J., Vanderauwera J., Van Meerssche M. Structure d'un cyanine monomethinique. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 8, 681 (франц.). — Рентгенографически изучены кристаллы цианина. Параметры ромбич. решетки:  $a$  11,5,  $b$  16,9,  $c$  20,8 Å,  $Z$  = 8, ф. гр.  $Pbca$ . Структура определена



на методом тяжелого атома и уточнена с помощью синтезов Фуры и различных синтезов. Факторы до-

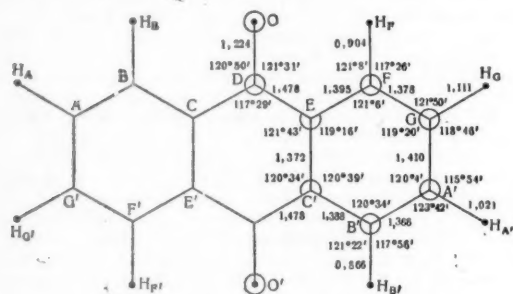
стоверности  $R(0kl)$  17%,  $R(1kl)$  17%,  $R(h0l)$  19%,  $R(hk0)$  27%. Хинолиновое ядро повернуто относительно ядра бензотиазола на 60°. Отмечается, что кристаллы построены из энантиоморфных молекул. П. Зоркий

5Б234. Кристаллическая структура тетрацианэтилена. Bekoe D. A., Trueblood K. N. The crystal structure of tetracyanoethylene. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 1—22 (англ.; рез. нем.). — Указывается, что тетрацианэтилен  $C_2(CN)_4$  является сильной  $\pi$ -кислотой и образует ярко окрашенные комплексы с ароматич. углеводородами. Для изучения природы комплексобразования необходимо изучение структуры как комплексов, так и свободного  $C_2(CN)_4$ . Монокл. кристаллы  $C_2(CN)_4$  исследованы рентгенографически (метод рентгенометра,  $\lambda Cu$ ). Параметры решетки:  $a$  7,51,  $b$  6,21,  $c$  7,00 Å,  $\beta$  97°10',  $Z$  = 2, ф. гр.  $P_2/n$ . Определена структура с помощью проекций обостренной функции Паттерсона. Для уточнения использованы метод наименьших квадратов, дифференциальный и разностный синтезы с учетом анизотропного температурного фактора и тепловых колебаний всех атомов. Межатомные расстояния: C—C 1,443, C=C 1,317, C≡N 1,15 Å; валентные углы у атомов C этиленовой группы: 117,4°, 120,2° и 122,4°. Несмотря на короткое расстояние C=C, авторы считают, что в молекуле имеется сопряжение между кратными и ординарными связями. Миним. межатомные расстояния равны 3,1—3,2 Å. Предполагается, что в направлении связей межатомные расстояния атомов уменьшены по сравнению с радиусами в других направлениях. Е. Шугам

5Б235. О полиморфизме цианацетамида. Dejaise J. Sur le polymorphisme de la cyanoacetamide. «Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1960, 83, № 1-3, 42—47 (франц.). — Рентгенографически (методы качения, вращения и Вейссенберга) исследованы структура и оптич. свойства трех модификаций цианацетамида  $NCCH_2CONH_2$ . Трикл. форма (T):  $a$  11,92,  $b$  14,95,  $c$  16,63,  $\beta$  5,08 (5,15) Å,  $\alpha$  120°14',  $\beta$  135°(134°),  $\gamma$  72°05' (71°05') (в скобках — величины, полученные методом вращения),  $\rho$  (изм.) 1,36. Монокл. форма (M):  $a$  8,95,  $b$  13,58,  $c$  7,57 Å,  $\beta$  119°  $\rho$  (изм.) 1,40. Ромбич. форма (P):  $a$  4,68,  $b$  13,68,  $c$  6,55 Å,  $\rho$  (изм.) 1,34. Приведены данные по рентгенограммам порошков. Поскольку при истирании высокотемпературная P-форма переходит в M-форму, порошковая P-формы снималась при повышенной т-ре на металлическ. подложке, обогрившейся электрич. током. При расчете параметров решетки вводилась поправка на термич. расширение ( $k = 10^{-4}$  град $^{-1}$ ). Иммерсионным методом измерены коэф. преломления  $n_g$ ,  $n_m$ ,  $n_p$ ; определены углы 2V и 2E между оптич. осями. Для T-формы эти величины составляют соответственно 1,620; 1,575; 1,378; 47°; 78°; для M-формы 1,612; 1,596; 1,420; 30°; 50°. Для P-формы 1,596; 1,580; 1,404; 31°; 50°. Приведены данные по взаимным превращениям модификаций. Точное определение т-ры перехода  $P \rightleftharpoons M$  затруднено медленностью превращения. Интервал возможных значений 68—74°. T-форма плавится при 119°. Охлаждение расплава, содержащего кристаллы T-формы, приводит к их росту; при отсутствии кристаллов T-формы из расплава кристаллизуется P-форма. T-ра твердофазного перехода  $T \rightleftharpoons P$  находится в интервале 105—119°. Разгонка T- и P-форм при одинаковых условиях может привести к образованию любой из этих форм в зависимости от наличия соответствующих кристаллич. зачатков. Переход  $T \rightleftharpoons M$  наблюдать не удалось. Выказан ряд соотношений относительно слоистого характера решеток M-, T- и P-форм. Ю. Баршавский

5Б236. Уточнение структуры антрахинона. Murty B. V. R. Refinement of the structure of anthraquinone. «Z. Kristallogr.», 1960, 113, 445—465 (англ.; рез. нем.). — Проведено рентгенографич. (эквивалентный метод Вейссенберга,  $\lambda Cu-K_\alpha$ ) уточнение структуры  $C_{14}H_{10}O_2$ . Параметры решетки:  $a$  15,810,  $b$  3,942,  $c$  7,885 Å,

в  $102^\circ 43'$ ,  $\rho$  (эксп.) 1,438,  $\rho$  (выч.) 1,445,  $Z = 2$ , ф. гр.  $P2_1/a$ . Интенсивность отражений оценивалась микрофотометрически. Приведение к абс. шкале осуществлялось путем сравнения интенсивностей отражений с интенсивностями линий (111) и (200) алюминия на порошковой диаграмме, снятой со смеси антрахинона и Al в вес. отношении 4:1. Для отражений  $h0l$  учитывался



фактор поглощения. Координаты атомов  $x$  и  $z$  уточнены двукратным построением разностной проекции на ( $h0l$ ) с учетом анизотропии  $f$ -кривой. Координата  $y$  уточнялась построением рядов, параллельных оси  $y$  и проходящих через центры атомов, спроектированных на плоскость  $xz$ . Спроектировано положение атомов H: координаты  $x$  и  $z$  найдены построением разностного синтеза на ( $h0l$ ) (за вычетом всех атомов, кроме H), координата  $y$  рассчитана на основании длины связи C—H 1,0 Å и в предположении, что атомы H расположены в плоскости кольца. Уточнение координат всех атомов проведено трехмерным синтезом Фурье до  $R(h0l) = 15,40$ ,  $R(hk0) = 18,6$ ,  $R(0kl) = 20,6\%$ . Локализация максимумов произведена по Бусу. Установлено, что молекула плоская (включая атомы H). Приведены значения валентных углов и межатомных расстояний (см. рис.). Координаты атомов определены с точностью до 0,01 Å. Дан анализ полученных длин связей. А. А.

**5Б237. Некоторые итоги электронографических исследований структуры полупроводников.** Пинскер З. Г. «Ж. структур. химии», 1960, 1, № 2, 238—251. — Изложены результаты электронографич. исследований фазового состава и атомной структуры двух- и многокомпонентных полупроводников, а также пленок Sb, Se, Te, Ge, выполненных главным образом в электронографии. лаборатория Института кристаллографии АН СССР. Резюме автора

**5Б238. Электронографическое исследование структуры тонких слоев аморфного селена.** Андриевский А. И., Набитович И. Д., Волушук Я. В. «Кристаллография», 1960, 5, № 3, 369—374. — Сравнение результатов электронографич. исследования (фотометрич. оценка интенсивностей) пленок аморфного Se толщиной  $\sim 1000$  Å, полученных испарением в вакууме на подложки, с рентгенографич. данными (РЖХим, 1958, № 17, 56608) показывает наличие двух аморфных форм с максимально возможными к. ч., соответствующих соответственно при  $\sim 20$  и  $\sim 70^\circ$ . Основными структурными единицами первой формы являются кольцевые молекулы, второй — бесконечные цепочки. Переход между формами может быть осуществлен путем постепенного разрыхления колец с параллельным образованием цепочек, минуя кристаллич. фазу при максим. разупорядоченности при  $\sim 30$ — $40^\circ$ , когда структурные единицы обеих типов присутствуют примерно в равном кол-ве. Степень упорядоченности в обеих формах зависит от  $t$ -ры, максим. степень упорядоченности каждой аморфной фазы ограничивается началом кристаллизации или переходом в другую аморфную модификацию. А. Левин

**5Б239. Нейтронографическое изучение кислого бензилфенилацетата калия. Часть 2.** Bacon G. E., Gurry N. A. A neutron diffraction study of potassium hydrogen bis-phenylacetate. Part 2. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 9, 717—721 (англ.). — Приведено нейтронографич. изучение структуры  $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2$  при  $120^\circ \text{K}$  (исследование при комнатной  $t$ -ре см.: часть 1, РЖХим, 1958, № 6, 16882). Получено 164 отражения (по сравнению со 118 при комнатной  $t$ -ре) типа  $h0l$ . Уточнение и анализ структуры проведены методом наименьших квадратов на машине «Harwell Mercury» с учетом анизотропии тепловых колебаний. Приведены значения координат всех атомов, значения  $B$ ,  $V$  (макс.),  $V$  (мин.),  $\phi$  (углы между направлением наибольших тепловых смещений атомов и осью  $OX$ ) и  $\bar{u}^2$  (средние квадратичные смещения);  $R = 0,07$ . Подробно исследован атом H, осуществляющий связь между 2 атомами O карбоксильных групп и находящийся в начале координат. Установлено, что максим. колебания направлены перпендикулярно связи O—H—O с  $(\bar{u}^2)^{1/2} = 0,22$  Å (вдоль связи  $(\bar{u}^2)^{1/2} = 0,16$  Å). Анализом ядерной плотности в начале координат установлено, что атом H расположен центрально (а не в двух симметричных положениях около центрального положения с половинным статистич. весом). Анализом тепловых смещений остальных атомов молекулы показано, что последние совершают поступательные колебания как целое с  $\bar{u}^2 = 0,025$  и  $0,037 \text{ Å}^2$ , соответственно  $B = 2,0$  и  $3,0 \text{ Å}^2$  при  $120^\circ \text{K}$  и комнатной  $t$ -ре, причем предполагается, что смещения перпендикулярно оси молекулы больше, чем вдоль нее. Помимо этого, хвостовые бензольные кольца совершают вращательные колебания вокруг атома  $\text{C}_{(3)}$  (ближайшего к началу координат атома бензольного кольца) ( $\bar{u}^2 = 0,024$  и  $0,049 \text{ Å}^2$  для  $\text{C}_{(3)}$  и  $\text{C}_{(6)}$  — наиболее удаленного атома кольца). Расстояния C—C 1,35—1,42, C—H 1,02—1,11 ( $1,06 \pm 0,02$ ) Å. Р. Озеров

**5Б240. Постоянные Маделунга для кубических структур перовскита.** Fumi F. G., Tosi M. P. Madelung constants of the cubic perovskite structures. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 1—2 (англ.). — Доказано существование простой линейной зависимости между постоянными Маделунга ( $\alpha_a$ ) для куб. структуры перовскита  $A^{2+} B^{(3-2)+} X_3^-$  и для структур NaCl, CsCl и  $\text{Cu}_2\text{O}$ :  $\alpha_a(A^{2+} B^{(3-2)+} X_3^-) = (1-z)\alpha_a(\text{NaCl}) + (2z-2z-3)\alpha_a(\text{CsCl}) + 2\alpha_a(\text{Cu}_2\text{O})$ , где  $a$  — общий для рассматриваемых структур параметр решетки. Т. Р.

**5Б541. Применение рассеяния нейтронов при исследованиях в физике твердого тела.** Lutz Gernot. Anwendungen der Neutronenbeugung bei Problemen der Festkörperphysik. «Kerntechnik», 1960, 2, № 7-8, 228—231 (нем.). — Кратко рассмотрены методы использования рассеяния моноэнергетич. пучка нейтронов для исследования твердого тела, его особенности и преимущества относительно рассеяния рентгеновских лучей. В. Вернер

**5Б542. О возможности прямого исследования строения и формы молекул в эмиссионных проекторах.** Рогинский С. З. В сб. «Строение вещества и спектроскопия». М., АН СССР, 1960, 3—13. — В электронных проекторах удается наблюдать отображения отдельных адсорбированных молекул, их расположение, сорбцию и десорбцию. Между характером пятен и химическим строением существует некоторая корреляция. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых сложных пятен представляется радикализация и бирадикализация непредельных молекул на поверхности. Это дает новые доводы в пользу существования ненаасыщ. радикалов и ионов на поверхности электронных проводников. Из резюме автора

**5Б243.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б244.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 4, 203—204. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б245.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б246.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б247.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б248.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б249.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б250.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б251.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б252.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б253.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б254.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б255.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б256.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.

**5Б257.** Прицельные микрофотографии Schiele von Katho № 6, 130—131. — Кратко описаны методы получения микрофотографий поверхности тонкой пленки.



ого бие-  
Gut-  
um hyd-  
allogr.,  
йтрово-  
О) при  
часть 1,  
ражения  
на  $h\nu$ ,  
методом  
Mergsurg  
Приве-  
нения В,  
нем нан-  
Х) и  $h\nu$   
Подобно  
между 2  
ся в на-  
облабана  
с  $(\bar{u}^2)^{1/2}$   
ом ядер-  
ено, что  
х симме-  
ложения  
тепловых  
зависано, что  
ния как  
 $Z = 2,0$  и  
предпо-  
молеку-  
востовые  
е колеба-  
коорди-

0,049 Å  
когда),  
1 (1,06 ±  
Р. Озеров  
и библио-  
и М. Р.  
structures.  
Доказано  
и между  
туры пе-  
NaCl, CsCl  
L) +  $(\bar{u}^2)^{1/2}$   
ций для  
и. Т. Р.  
в при те-  
Gegenot-  
lemen der  
7-8, 228-  
использов-  
ов для во-  
преиму-  
их лучей.  
В. Вервер  
ния стро-  
ректора-  
а и спек-  
электрон-  
ия отде-  
ление, ат-  
тен и хим.  
ия. Наибо-  
ожных на-  
кализации  
о дает по-  
ыщ. разл-  
их провод-  
ме автори

5Б243. Приготовление катодных пленок для электро-  
нонимикроскопических исследований. Weiner R.,  
Schiele C. Zur elektronenmikroskopischen Präparation  
von Kathodenfilmen. «Naturwissenschaften», 1960, 47,  
№ 6, 130—131 (нем.).—Описывается способ снятия тон-  
ной пленки (толщиной 0,1—0,02  $\mu$ ), образующейся на  
поверхности катода при электролитич. процессах (ка-  
тодной пленки). Приведены электронномикроскопич.  
изображения пленок, полученных указанным способом.  
И. Стоянова

5Б244. Упрощенный электронномикроскопический  
прицельный метод. Porra H. Vereinfachte elektronen-  
mikroskopische Zielpräparation. «Phys. Bl.», 1960, 16,  
№ 4, 203—207 (нем.).—Для повторного нахождения  
определенного участка препарата при электронномик-  
роскопии. исследований маркировка производится на  
реалие, еще не удаленной с исследуемой поверхности.  
образец при этом не подвергается порче. И. Стоянова

5Б245. К вопросу о существовании локализованных  
состояний при взаимодействии атома с кристал-  
лом. Koutecký J., Fingerland A. Zur Frage der  
Existenz lokalisierter Zustände bei der Wechselwirkung  
eines Atoms mit einem Kristall. «Collect. Czechosl. Chem.  
Commun.», 1960, 25, № 1, 4—16 (нем.; рез. русск.).—На  
нескольких простых моделях при помощи простого мето-  
да МО определены условия существования локализо-  
ванных МО, вызванных взаимодействием атома с  
кристаллом. При взаимодействии атома с поверхно-  
стью трехмерного кристалла существование несвязы-  
вающей локализованной орбиты не является необ-  
ходимым, если нарушение, вызванное присутствием  
атома, достаточно мало и пространственно четко огра-  
ничено. Резюме авторов

5Б246. Классический атомистический расчет энер-  
гии нуль- и одномерных нарушений решетки. Wahl F.  
Klassisch atomistische Energieberechnung null- und ein-  
dimensionaler Gitterstörungen. «Z. Naturforsch.», 1960,  
15a, № 7, 616—625 (нем.).—Предложен метод расчета  
энергии искажений решетки, основанный на классич.  
вальной статике решетки. Метод состоит в замене  
квадратичных составляющих искажений в выражении  
для энергии силовыми членами более высокого поряд-  
ка, что возможно вследствие равновесия сил между  
линейной и нелинейной  $r$ -циями решетки. Поскольку  
нелинейные составляющие  $r$ -ции решетки ограничены  
в пространстве малой выделенной областью, пробле-  
ма суммирования потенциалов частиц по всему полю  
смещения сводится к суммированию, включающему  
степени свободы только тех мест, для которых суще-  
ственны нелинейности в состоянии равновесия. Рас-  
смотрены нульмерные и некоторые одномерные иска-  
жения. Резюме автора

5Б247. Ионно-ковалентная связь в кристаллах.  
Goodman G. H. L. Ionic-covalent bonding in crys-  
tals. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4737, 590—591 (англ.).—  
Уточняется понятие ионно-ковалентной связи в неор-  
ганич. полупроводниках и изоляторах. Предполагается,  
что возможно непрерывное изменение распределения  
электронов связи между двумя крайними видами  
связи — ионной и ковалентной. Для соединений типа  
 $A^{II}X^{VI}$  (ZnS) связь на 50% ионная  $A^{II(2+)}X^{VI(2-)}$  и на  
50% ковалентная  $A^{II(2-)}X^{VI(2+)}$ ; для соединений типа  
 $A^{IX^{VII}}$  (NaCl) ионная форма  $A^{I(1+)}X^{VII(1-)}$  состав-  
ляет 75%, а ковалентная форма  $A^{I(3-)}X^{VII(3+)}$  25%;  
для соединений типа  $A^{III}X^V$  (AlN) ионная форма  
 $A^{III(3+)}X^V(3-)$  составляет 25%, а ковалентная  
 $A^{III(1-)}X^V(1+)$  75%. Чем больше разница в средстве  
электрону у элементов, тем больше отклонение в сто-  
рону ионной связи (NaF имеет 100%-ную ионную связь  
вместо 75%-ной, а MgO 75%-ную ионную связь вместо  
50%-ной). И. Светлов

5Б248. Ширина  $F$ -полосы NaCl. Kago A. M.,  
McCombie C. W., Murray A. M. Breadth of the  
 $F$  band in NaCl. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 504—505  
(англ.).—С использованием реальных основных частот  
колебаний, применяемых в теории уд. теплоемкостей  
Борна — Блекмана, произведен расчет ширины  $F$ -полосы  
NaCl для различных т-р. Вычисленные значения  
ширины полос составляют ~85% эксперим. значений.  
Установлено, что основной вклад в ширину полосы  
обусловлен колебаниями в очень узком интервале  
частот. Из резюме авторов

5Б249. Диамагнитное экранирование ядер в метал-  
лах. Das T. P., Sondheimer E. H. Diamagnetic shield-  
ing of nuclei in metals. «Philos. Mag.», 1960, 5, № 53,  
529—531 (англ.).—Вычислена сумма состояний элект-  
ронного газа в присутствии фиксированных диполь-  
ных магнитных моментов ядер и внешнего однородно-  
го магнитного поля. Для случая свободных электронов  
отношение диамагнитной и парамагнитной констант  
экранирования составляет  $1/3$ . В реальном металле эти  
константы также могут быть сравнимыми по величине,  
если эффективная масса электронов на уровне  
Ферми мала. При условиях, аналогичных условиям  
наблюдения эффекта Де-Гааза — Ван-Альфена, может  
быть обнаружена осцилляция константы экранирова-  
ния, связанная с квазипериодич. характером плотно-  
сти уровней вырожденного Ферми-газа в магнитном  
поле. Для металлич. В при 4° К в поле ~20 кес ам-  
плитуда осцилляций составляет ~ $10^{-4}$ . Д. Белащенко

5Б250. Динамика решетки кристаллов галогенидов  
щелочных металлов. Woods A. D. B., Cochran W.,  
Brockhouse B. N. Lattice dynamics of alkali halide  
crystals. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 3, 980—999 (англ.).—  
Проводится сравнение теоретич. и эксперим. результа-  
тов, относящихся к динамике решетки галогенидов  
щел. металлов. Предложена теория, основанная на мо-  
дели, в которой жесткая оболочка электронов (масса  
которых не учитывается) может двигаться относительно  
массивной ионной сердцевины. Дипольное прибли-  
жение делает эту модель в точности эквивалентной  
кристаллу Борна — Кармана, в котором в каждом узле  
решетки имеются два «атома» различного заряда, один  
из которых имеет нулевую массу. Данная модель спе-  
циализирована для случая галогенида щел. металла,  
в котором лишь один атом поляризуем, и выполнены  
расчеты кривой дисперсии для NaI. Методом нейтрон-  
ной спектроскопии определено дисперсионное отноше-  
ние колебаний решетки для симметричных направле-  
ний [001], [110] и [111] в NaI при 140° К.

Из резюме авторов

5Б251. Электронная структура ионов переходных  
металлов в тетраэдрической решетке. Ludwig G. W.,  
Wodbury H. H. Electronic structure of transition me-  
tal ions in a tetrahedral lattice. «Phys. Rev. Letters»,  
1960, 5, № 3, 98—100 (англ.).—Излагается следующая  
модель электронной структуры ионов переходных ме-  
таллов с 3d-электронами в решетке кремния, основан-  
ная на исследованиях по методу электронного пара-  
магнитного резонанса. Тетраэдрич. кристаллич. поле  
частично снимает 5-кратное вырождение 3d-уровней.  
В ионах, расположенных в узлах решетки основного  
в-ва, 3-кратный  $t_2$ -уровень лежит выше 2-кратного  
 $e$ -уровня, а в ионах, расположенных в междоузлиях,  
порядок этих уровней изменен на обратный. В ионах  
первого типа в 3d-оболочку переходит такое число  
электронов, чтобы обеспечить образование тетраэдрич.  
связей с соседними атомами кремния, а в ионах вто-  
рого типа в 3d-оболочку переходит все валентные элек-  
троны. Показано, что предложенная модель правильно  
объясняет наблюдаемые на опыте спиновые состояния  
(основные электронные термы) ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{0}$ ,  
 $Mn^{+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Fe^{+}$ ,  $Fe^{0}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{+}$ . В частности, объяс-  
няется наблюдаемое искажение симметрии в окрест-

ности иона  $Ni^{2+}$  (спин  $1/2$ ), обусловленное эффектом Яна — Теллера. Т. Ребане

**5Б252.** Электронные волновые функции в металлическом калии. Callaway Joseph. Electron wave functions in metallic potassium. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 3, 1012—1013 (англ.).—Методом ячеек рассчитаны волновые функции валентных электронов в металлич. К. В разложении периодич. части блоховских волновых функций учтены члены порядка  $k$  и  $k^2$  (что приводит к расчету четырех различных радиальных функций  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  и  $Q_2$ ). Рассчитанные (численным интегрированием ур-ний самосогласованного поля с обменом) функции  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  и  $Q_2$  приведены в виде таблицы. Т. Ребане

**5Б253.** О заряде ионных кристаллов с идеальными границами. Menzger G. Über die Ladung ideal begrenzter Ionenkristalle. «Z. Kristallogr.», 1960, 114, № 1-2, 28—38 (нем.; рез. англ.).—Рассчитываются заряды ионных кристаллов  $NaCl$ ,  $CsCl$ ,  $CaF_2$ ,  $ZnS$ , ограниченных идеальными границами  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  или  $\{111\}$ . Возможны три случая, для которых общая величина заряда равна  $Nn_e$ , где  $n = 0, 1, 2$ ;  $N$  равно числу идентичных узлов, приходящихся на вектор решетки в объеме всего кристалла. Во всех исследованных структурах плоскостям спайности соответствуют  $n = 0$  или  $n = 1$ .

**5Б254.** Механизм Варли образования дефектов в галогенидах щелочных металлов. Dexter D. L. Varley mechanism for defect formation in alkali halides. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 934—935 (англ.).—Обсуждается механизм Варли образования дефектов Френкеля в анионной подрешетке галогенидов щел. металлов. Показано, что время, необходимое для захвата электрона положительным ионом галогена, на несколько порядков меньше времени оседлости иона. Поэтому двукратная ионизация иона галогена и последующее образование анионной вакансии невозможны. Ю. Векилов

**5Б255.** Дефекты в натуральном и синтетическом кварце. Arnold G. W., Jr. Defects in natural and synthetic quartz. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 13, № 3-4, 306—320 (англ.).—В интервале от комнатной т-ры до  $375^\circ$  измерена термолюминесценция облученного и естественно окрашенного кварца. Различные максимумы термолюминесценции идентифицированы с максимумами поглощения в области 190—1000 мμ. Применяющийся метод чрезвычайно чувствителен к дозе облучения; при очень коротких временах рентгенизации ( $\sim 1$  сек.) наблюдались четкие максимумы. Представлены данные, относящиеся к рентгенизованному натуральному кварцу, дымчатому кварцу и синтетич. кварцу с различными добавками. Резюме автора

**5Б256.** Инфракрасное поглощение дефектов в кварце. Wood D. L. Infrared absorption of defects in quartz. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 13, № 3-4, 326—336 (англ.).—Ряд узких ИК-полос поглощения кристаллич. α-кварца в области 3200—3655  $cm^{-1}$  отнесен к дефектам решетки. Дефекты, содержащие воду, могут привести к появлению широких полос поглощения в этой области спектра в очень несовершенных частях некоторых кристаллов, однако они не связаны с наблюдавшимися узкими полосами. Полоса при 3581  $cm^{-1}$ , вероятно, обусловлена валентными колебаниями ОН-группы дефекта. Рентгенизация кристаллов, термич. обесцвечивание, отжиг и нагрев в электрич. поле оказывают сильное влияние на интенсивности наблюдавшихся полос. Сделан вывод, что эти полосы обусловлены центрами окраски электронного происхождения. В процессах поглощения, по-видимому, участвуют центры более чем одного типа. Корреляция с видимыми центрами окраски дымчатого кварца или аметиста не наблюдалась. Внедренные посторонние атомы играют важную роль в образовании ИК-центров.

Из резюме автора

**5Б257.** Алюминий в кварце в виде примеси замещения и внедрения. Взаимозависимость структуры и центров окраски. Cohen A. J. Substitutional and interstitial aluminum impurity in quartz, structure and color center interrelationships. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 13, № 3-4, 321—325 (англ.).—Установлено, что Al может быть введен в α-кварц в виде примеси внедрения или замещения. Видимые центры окраски в кварце связаны только с Al в виде примеси замещения, но не внедрения.

**5Б258.** К вопросу о распределении примесей в кристаллах щелочногалогенидных солей. Мелик-Гайказян И. Я., Завадовская Е. К., Трескина М. Н. «Кристаллография», 1960, 5, № 3, 477—478.—Сравнение кривых оптич. поглощения кристаллов  $KCl(Pb)$  и  $NaCl(Pb)$  (примесь введена в расплав в виде  $PbCl_2$ ) показывает относительно меньшую высоту длинноволновой полосы поглощения для системы  $NaCl - PbCl_2$  по сравнению с  $KCl - PbCl_2$ , что вполне согласуется с предположением об ответственности за эту полосу ионов активатора, находящихся в узлах кристаллич. решетки. Последнее, как считают авторы, указывает на возможность оценки с помощью оптич. спектров поглощения кол-ва примеси, непосредственно влияющей на структуру решетки. Высказанное предположение проверено на примере электропроводности кристаллов  $KCl - PbCl_2$  и  $NaCl - PbCl_2$ , полученных из расплава по методу Киропулоса и из водн. р-ров. Более значительное изменение электропроводности  $KCl$  по сравнению с  $NaCl$  при одинаковом процентном содержании примеси указывает на то, что изменение проводимости активированных кристаллов обусловлено главным образом нарушениями решетки, а не появлением примеси на границах блоков мозаичной структуры. А. Л.

**5Б259.** Металлоподобные отражательные свойства молекулярных кристаллов. Anex Basil G., Simpson William T. Metallic reflection from molecular crystals. «Revs Mod. Phys.», 1960, 32, № 2, 466—476 (англ.).—Исследованы спектры отражения монокристалла перхлората 1,5-бис-(диметиламино)-пентаметана (I)  $ClO_4^-(CH_3)_2N^+=CH(CH=CH)_2N(CH_3)_2$ , а также перхлората ауранина и кристалла 5-N-метиланилина 2,4-пентадиена в области 250—700 мμ. Спектры отражения имеют в области высоких частот интенсивные и широкие максимумы, характерные для металлов. Качеств. интерпретация спектров дана на основе теории Друде: при частоте падающего света, превосходящей частоту первого электронного перехода в отдельном сопряженном мол. катионе (или в нейтр. молекуле), л-электроны ведут себя как электроны проводимости в металле. Подробно рассмотрен спектр отражения на основе полуклассич. теории и квантовой теории излучения. Т. Ребане

**5Б260.** Нарушение кристаллических структур под действием осколков деления. Berman R. M., Bleiberg M. L., Yeniscavich W. Fission fragment damage to crystal structures. «J. Nucl. Mater.», 1960, 2, № 2, 129—140 (англ.; рез. франц., нем.).—Проведено облучение тепловыми нейтронами соединений  $UO_2$ ,  $U_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrSiO_4$ , их механич. смесей и твердых р-ров различных составов.  $Al_2O_3$  и  $ZrSiO_4$  обнаруживают очень небольшие изменения при облучении; если к ним добавить диспергированный  $UO_2$ , то в результате деления после облучения нейтронами исчезают границы зерен и дифракционные максимумы на рентгенограммах. В  $Al_2O_3$  нарушение структуры сопровождается увеличением объема на 30%. Облучение в котле нарушает кристаллич. структуру  $U_2O_3$ . Вычисления показывают, что только небольшое кол-во атомов может смещаться за счет деления. По-видимому, осколки, образовавшиеся при делении, действуют на структуру косвенно, путем эффектов анизотропии, искажающих решетку и делающих ее нестабильной. Эффект нарушения структуры проявляется у материалов с рез-

анизотроп  
единицы  
5Б261.  
сталличес  
Crawf  
quartz  
1960, 13,  
поглощен  
плавлен  
нами в р  
делено к  
са при 2  
дич. ква  
> 5 · 10<sup>18</sup>  
тронами  
характер  
области  
возраста  
После от  
повышает  
рости ок  
также  
превраще  
фотолит  
кую мод  
зей Si —

5Б262.  
стичное  
G. T. Bri  
stals. «J.  
(англ.).—  
MgO (в  
мость от  
границ  
не на в  
ность М  
лым отк  
5Б263.  
Iwamoto  
Bruckner  
871—881  
та движе  
№ 7, 1903  
бавий не  
го полож  
модифи  
№ 8, 1749  
ные корр  
одинаков  
стояния  
гий всех  
кучство  
формули  
денного  
для вект  
тапия вы  
5Б264.  
лонии. S  
сл. J. Ja  
(японск.;  
дорога в  
и давлен  
сущенны  
дующим  
коэф. дис  
· 10<sup>-3</sup> · exp  
· 10<sup>-3</sup> · exp  
5Б265.  
щелочны  
L. V. C.  
metal ion  
№ 4739, 7  
вазии E

анизотропной структурой и отсутствует для куб. соединений. Из резюме авторов

**5Б261.** Оптическое поглощение облученного кристаллического и плавного кварца. Nelson C. M., Crawford J. H., Jr. Optical absorption in irradiated quartz and fused silica. *J. Phys. and Chem. Solids*, 1960, 13, № 3-4, 296—305 (англ.).—Исследовано оптич. поглощение в области 1850—26 000 Å кристаллич. и плавного кварца после облучения быстрыми нейтронами в реакторе и  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$ . При облучении плавного кварца  $\gamma$ -лучами и нейтронами образуется полоса при 2150 Å; для появления этой полосы в кристаллич. кварце необходим поток быстрых нейтронов  $> 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . При менее интенсивном облучении нейтронами и  $\gamma$ -лучами поглощение кристаллич. кварца характеризуется наличием широких полос в видимой области и непрерывным поглощением, почти линейно возрастающим в сторону меньших длин волн  $< 3000 \text{ Å}$ . После отжига при 250° облученного нейтронами кварца появляется новая полоса при 2000 Å. Обсуждаются скорости окрашивания кристаллич. и плавного кварца, а также данные относительно оптич. и термич. обезвреживания. В случае плавного кварца механизм фотолинич. окрашивания позволяет создать приемлемую модель явления, которая сводится к разрыву связей Si—O с образованием свободных радикалов.

Из резюме авторов

**5Б262.** Температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние в ионных кристаллах. Murray G. T. Brittle-ductile transition temperatures in ionic crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, 43, № 6, 330—334 (англ.).—Напряжение при разрушении NaCl, LiF и MgO в режиме изгиба показало заметную зависимость от т-ры. Старение на воздухе, субструктура и границы зерен повышают т-ру перехода NaCl. Старение на воздухе повышает т-ру перехода MgO. Хрупкость MgO можно ликвидировать высокотемпературным отжигом с последующей нормализацией. Р. А.

**5Б263.** Учет движения дырки в теории Брюкнера. Iwamoto Fumiaki. Inclusion of hole motions in Brueckner theory. *«Progr. Theoret. Phys.»*, 1960, 23, № 5, 871—881 (англ.).—Развита систематич. теория для учета движения дырки в теории Брюкнера (РЖФиз, 1956, № 7, 19053), основанная на рассмотрении малых колебаний некоторой динамич. системы около устойчивого положения равновесия. Показано, что небольшая модификация ур-ния Бете—Голдстона (РЖФиз, 1958, № 8, 17495) позволяет учесть все эффекты, обусловленные корреляцией пар частиц и пар дырок, обладающих одинаковым полным моментом. Энергия основного состояния выражена в виде суммы сдвигов нулевых энергий всех осцилляторов—пар дырок. Условие сверхтекучести (РЖФиз, 1959, № 5, 10455; 1960, № 6, 13073) сформулировано в виде условия устойчивости вырожденного состояния ферми-газа. Получено выражение для вектора основного состояния. Обсуждена интерпретация выражений теории возмущений. Резюме автора

**5Б264.** Растворимость и диффузия водорода в цирконии. Somena Ma yumi. «Нихон киндзюку гаккайси. J. Japan Inst. Metals», 1960, 24, № 4, 249—253 (японск.; рез. англ.).—Определена растворимость водорода в цирконии в зависимости от т-ры (500—900°) и давления ( $10^{-3}$ —30 мм рт. ст.). Методом отжига насыщенных водородом образцов в жидком Pb и последующим анализом диффузионной зоны рассчитаны коэф. диффузии водорода в  $\alpha$ -Zr при 450—700° ( $4,15 \cdot 10^{-8} \exp[-9470/RT]$ ) и в  $\beta$ -Zr при 870—1100° ( $7,37 \cdot 10^{-8} \exp[-8540/RT] \text{ см}^2/\text{сек}$ ).

Из резюме автора

**5Б265.** Энергия активации самодиффузии ионов щелочных металлов в анальците. Barrer R. M., Rees L. V. C. Energies of activation for self-diffusion of alkali metal ions in analcite. *«Nature (Engl.)»*, 1960, 187, № 4739, 768—769 (англ.).—Показано, что энергия активации  $E$  самодиффузии ионов щел. металлов в аналь-

ците линейно зависит от поляризуемости катионов ( $\alpha$ ) и выражается эмпирич. формулой  $E = 10,5 + 6,6 \alpha \cdot 10^{24} \text{ ккал/г-ион}$ .

**5Б266.** Влияние фазовых превращений на скорость диффузии водорода в сталях. Рябов Р. А., Гельд П. В. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 10, 37—45.—Методом измерения скорости проникновения  $\text{H}_2$  ( $P$ ) изучено влияние фазового превращения на диффузию водорода в сталях. Найдено, что энергия активации диффузии  $\text{H}_2$  для  $\gamma$ -структуры равна 35 000 кал/моль, а для  $\alpha$ -структуры 13 000 кал/моль. При т-ре превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$  на прямой  $\lg P$ ,  $1/T$  наблюдается скачок, соответствующий резкому увеличению скорости диффузии. Исследования, проведенные на сталях 40X, 38XГН, 34XН2М, показали, что при т-рах 430—450° появляется второй скачок, соответствующий второй ступени превращения, где распадается аустенит, сохранившийся после первой ступени превращения. Положение этих скачков сдвигается в сторону низких т-р при увеличении скорости охлаждения. В сильно легированных сталях (34XН3М) скачки вообще отсутствуют, что свидетельствует о большой стабильности  $\gamma$ -структуры.

**5Б267.** Анизотропия диффузии меди в теллуриде висмута. Carlson R. O. Anisotropic diffusion of copper into bismuth telluride. *«J. Phys. and Chem. Solids»*, 1960, 13, № 1-2, 65—70 (англ.).—Методом снятия слоев изучена диффузия  $\text{Cu}^{64}$  в ромбоэдрич. решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 25—500°. Найдено, что коэф. диффузии параллельно плоскости спайности и перпендикулярно к ней описываются ур-ниями:  $D_{\parallel} = 0,0034 \exp(-0,21 \text{ эв}/kT)$  и  $D_{\perp} = 0,071 \exp(-0,80 \text{ эв}/kT)$ . При 20°  $D_{\parallel}$  в  $10^8$  раз больше  $D_{\perp}$ . Образующиеся при изготовлении образцов микротрещины не могут вызвать такой разницы в коэф. диффузии. Ускоренная диффузия в направлениях, параллельных плоскости спайности, объясняется тем, что эти пути характеризуются большим межплоскостным расстоянием и слабыми электростатич. силами связи. В перпендикулярном направлении ковалентная и ионная связи между атомами теллура и висмута сильно уменьшают диффузионную подвижность  $\text{Cu}$ .

**5Б268.** Влияние легирующих элементов на скорость диффузии водорода в сталях при высоких температурах. Гельд П. В., Рябов Р. А. «Тр. комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 10, 27—36.—Изучено влияние легирующих элементов на водородопроницаемость (ВП) различных сталей при 300—1000°. Найдено, что С, Si и Cr оказывают подавляющее действие на ВП. В случае С этот эффект связан с заполнением междоузлий и уменьшением числа возможных путей диффузии для водорода: Si и Cr ухудшают ВП из-за создания статич. искажений, вызванных разницей в атомных диаметрах. Влияние Ni на ВП сталей очень мало, а добавки Mn сильно повышают энергию активации ВП, что обусловлено упрочнением сил межатомных связей в решетке металла.

**5Б269.** Поглощение водорода палладиево-серебряными сплавами. Lewis F. A., Schurter W. H. Absorption of hydrogen by palladium silver alloys. *«Naturwissenschaften»*, 1960, 47, № 8, 177—178 (англ.).—При 25° исследовано поглощение водорода Pd—Ag-сплавами (содержащими 10, 20, 26, 40 или 50 вес. % Ag) из насыщ. водородом  $p$ -ров HCl. Процесс поглощения изучали путем измерений электродного потенциала относительно водородного электрода. Для каждого сплава получены не зависящие от времени плато потенциала. Потенциал исследованных электродов повышался по мере увеличения процента Ag в сплаве, проходил через максимум при содержании 26% Ag и затем резко уменьшался. Равновесное содержание водорода в сплавах (при давл.  $\text{H}_2$  1 атм и 25°) плавно уменьшалось с повышением содержания Ag. Измерения электрич.



сопротивления сплавов указывают на равномерное насыщение образцов водородом.

А. Крылова  
5Б270. Электрические свойства некоторых соединений  $A^{III}B^V$ . Nasledov Dimitri N. Propriétés électriques de certains composés  $A^{III}B^V$ . «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 6, 479—485 (франц.). — Иллюстрируются эксперим. результаты изучения электрич. свойств (электропроводность, подвижность носителей, эффекты Холла и Нернста — Эттингсгаузена, изменение электросопротивления в магнитном поле) полупроводниковых соединений  $InSb$  и  $GaAs$ . И. Магидсон

5Б271. О полупроводниковых свойствах теллурида серебра ( $Ag_2Te$ ). Böttger O., Meister W. Über die Halbleitereigenschaften des Silbertellurids ( $Ag_2Te$ ). «Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle — Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe», 1959, 8, № 4-5, 731—740 (нем.). — В интервале  $t$ -р от  $-190$  до  $+20^\circ$  измерены электропроводность ( $\kappa$ ), эффект Холла и зависимость  $\kappa$  от напряженности магнитного поля для  $Ag_2Te$  (I) стехиометрич. состава и с небольшими отклонениями от стехиометрии (37,00—37,40%  $Te$ ). Избыток  $Ag$  увеличивает число носителей тока до постоянной величины, излишек  $Te$  ведет к появлению  $p$ -типа проводимости при низких  $t$ -рах. Построена модель энергетич. зон I, согласно которой структура кристалла I определяется имеющими больший размер атомами  $Te$ , а атомы  $Ag$  могут находиться в междоузлиях в 3 различных энергетич. состояниях. Нижнее из них образует валентную зону с работой выхода  $0,67$  эв. Два других имеют меньшую работу выхода и полностью ионизированы при сравнительно низких  $t$ -рах ( $-170$  и  $-50^\circ$ ). И. Магидсон

5Б272. Электронный спектр теллурида свинца. Grove R., Ginsburg N. The electronic spectrum of lead telluride. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 6, 730—735 (англ.). — Разработана методика получения эмиссионных спектров в-в с высокой  $t$ -рой плавления и низким давлением пара. Посредством спец. электродов, расположенных в пределах печи, достигнуто значительное увеличение интенсивности эмиссии. Получены спектр поглощения и эмиссионный спектр  $PbTe$ . Энергия диссоциации  $PbTe$  в основном состоянии составляет  $3,17$  эв.

Б. Туровский

5Б273. Приготовление бездислокационных монокристаллов германия. Okkerse B. De bereiding van dislocatievrije germaniumkristallen. «Ingenieur (Nederl.)», 1960, 72, № 29, 021—026 (гол.; рез. англ.). — Описан метод приготовления бездислокационных монокристаллов германия. Дислокации в монокристаллах  $Ge$  генерируются источниками, которые возбуждаются тепловыми напряжениями, возникающими при росте кристалла. При уменьшении диаметра затравки эти напряжения могут быть уменьшены. Следовательно, затравка может не содержать дислокаций, и в дальнейшем на ней может вырасти бездислокационный кристалл. Рассматриваются некоторые свойства дислокаций и различные методики их обнаружения. Обсуждаются некоторые свойства бездислокационных кристаллов.

Резюме автора

5Б274. Фотоэмиссия при внутреннем фотоэлектрическом эффекте в кристаллах сульфида кадмия. Williams Richard, Bube Richard H. Photoemission in the photovoltaic effect in cadmium sulfide crystals. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 6, 968—978 (англ.). — Исследованы фотоэлектрич. эффекты в ячейке  $Cu - CdS$  (а также  $CdS$  с другими металлами) и родственных системах:  $Cu - CdSe$  и  $Au - CdSe$ , наблюдаемые в бездиффузионном переходе металл — полупроводник. Показано, что фототок в исследованных системах является результатом фотоэмиссии электронов с металла ( $Cu$ ) внутрь кристалла ( $CdS$ ). И. Магидсон

5Б275. Поглощение ультразвуковых и гиперзвуковых волн в некоторых кристаллах. Меркулов Л. Г. В сб. «Применение ультразвука к исслед. веществам».

Вып. II. М., 1960, 247—252. — Измерены коэф. поглощения  $\alpha$  ультразвуковых волн в кристаллич. кварце, ванадием калии, а также в кристаллах галогенидов щел. металлов при  $5-2000$   $M\mu$  и  $t$ -рах от  $-195$  до  $350^\circ$ . Для всех кристаллов  $\alpha$  пропорциональны квадрату частоты и слабо зависят от направления распространения и типа волны. Четкая температурная зависимость  $\alpha$  отсутствует. Для кварца изменения в поглощении наблюдаются ниже  $-120$  и выше  $200^\circ$ . При  $t$ -рах  $>200^\circ$   $\alpha$  экспоненциально возрастает с  $t$ -рой. Соответствующая энергия активации  $12\,800$  кал/моль. Ю. Веклюс

5Б276. Анизотропия затухания ультразвуковых колебаний в монокристалле алюминия. Einspruch N. G. Anisotropy in ultrasonic attenuation in single crystal aluminum. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 3, 216 (англ.). — Измерено на частоте  $105$   $M\mu$  при комнатной  $t$ -ре поглощение ультразвуковых волн в монокристаллах  $Al$  для направлений  $[001]$  и  $[110]$ . Проведено сравнение полученных из опыта значений факторов скалывающего напряжения  $f$  в куб. граненетр. решетке  $Al$  и вычисленных в предположении равномерного распределения дислокаций по ф-ле  $f = \tau^2/2U$ , где  $\tau^2 = 2\mu\epsilon^2/12$  ( $\mu$  — критич. скалывающее напряжение в  $i$ -й системе скольжения,  $U$  — плотность упругой энергии). Результаты измерений хорошо согласуются с рассчитанными  $f$ . Незначительные расхождения можно объяснить неоднородным распределением дислокаций и наличием других механизмов рассеяния, напр. термоупругого эффекта.

И. Левтонов  
5Б277. Спектральные характеристики смешанных кристаллов  $ZnS \cdot CdS$ . Витриховский М. И., Мизецкая Л. Б. Спектральные характеристики змішаних монокристалів  $ZnS \cdot CdS$ . «Укр. фіз. ж.», 1960, 3, № 3, 415—416 (укр.). — Получены полупроводниковые монокристаллы  $ZnS \cdot CdS$  с различными соотношениями компонентов, с помощью которых можно осуществлять постепенное изменение селективного максимума фототока в широком интервале длин волн ( $3400-5100$  Å). Рентгенографич. и хим. исследования смешанных монокристаллов  $ZnS \cdot CdS$  показали, что они имеют гексагон. решетку и представляют собой непрерывный ряд твердых р-ров. Установлено, что селективный максимум фототока смешанных кристаллов при увеличении процентного содержания  $ZnS$  смещается в коротковолновую область спектра.

А. Штейнберг  
5Б278. Электронные переходы редкоземельных ионов в инфракрасной области. Mandel G., Berman R. P., Banks E. Electronic transitions of rare earth ions in the infrared region. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 192—193 (англ.). — В твердых р-рах  $CeF_3$  в  $CdF_2$  наблюдался переход  $2F_{7/2} \leftarrow 2F_{5/2}$  иона  $Ce^{3+}$ . Центр ионы расположен вблизи  $2250$   $cm^{-1}$ , что хорошо согласуется со значением  $2253,0$   $cm^{-1}$  (Lang R. J., Canad. J. Research, 1936, A14, 127) для свободного иона. Расщепление полосы в кристаллич. поле оказывается усиленным под влиянием внедренных ионов фтора, компенсирующих избыточный положительный заряд иона  $Ce^{3+}$  в положениях  $Cd^{2+}$ . Добавка  $NaF$ , который устраняет внедренные ионы фтора, уменьшает расщепление. Ионы  $Pr$  и  $Nd$  в  $CdF_2$  также создают полосы поглощения. Резюме автора

5Б279. Инфракрасное поглощение и строение дырочной зоны теллурида. Корсунский В. М., Лисенко М. П. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 7, 1619—1623. — По кривым отражения и пропускания в  $Te$  рассчитаны кривые поглощения поляризованной радиации. Форма эксперим. кривых поглощения находится в согласии с формой теоретич. кривой, полученной из предположения, что для дырочной зоны  $Te$  поверхность постоянной энергии имеет вид двух вытянутых вдоль оси  $C$  эллипсоидов, причем экстремум зоны не соответствует центру зоны Бриллюэна. И. Магидсон

5Б280. Аномалии в инфракрасных спектрах образцов, приготовленных по методу брикетов из галогени-

дов щел. состояний и в ос. Амак классиф. Chem. (англ.).

ных к-т вая и ф. ценные

щавелев. KCl, сощавелев. кислото.

малонов. трами щ.

дами щ. сплавле.

дит к г. В случа.

тате ион. NaCl, об.

или осн. рий. Сд.

определ. диссоци.

5Б281. парафин. надзе

Химия», фракций

$t$ -р затв. рактер

низкопл. поглоще.

асиммет. 732 см<sup>-1</sup>

углевод. и затвер.

и затвер. 750—720

детельст. углевод.

хим. стр. Поэтому

судить

5Б282. л-хлора. Krish

chloroan. Phys.»,

изучени. жидком

вод, что. образуе.

комплек. групп в

Однако л-хлора.

кчастот.

5Б283. кристал. Серд

407—408. при 300

тощине. не пог.

являетс. при 485

уме. Сд. стехном.

к расте

поглоще-  
арце, вы-  
логендиов  
95 до 350.  
адрату ча-  
простран-  
висимости  
щения на-  
вах > 20°  
светствую-  
В. Веклов  
ковых мо-  
spruch  
single cry-  
№ 3, 246  
и компат-  
монокри-  
Проведено  
факторов  
центр. ре-  
равномер-  
 $t^2/2U$ , где  
ряжение в  
углой энер-  
отся с рас-  
можно  
ислокаций  
напр. тер-  
Левтонов  
мешанный  
М. И. Ми-  
змашанин  
0, 5, № 3,  
вые моно-  
иями ком-  
существо-  
ума фото-  
(5100 Å).  
анных мо-  
от гекса-  
ный ряд  
ий максе-  
величии  
оротково-  
Штейнберг  
земельны  
G., Vau-  
as of rare  
phys., 1960,  
SeF<sub>2</sub> в CdF<sub>2</sub>.  
Центр по-  
по согла-  
Canad. J.  
A. Распе-  
ся усилие-  
на, компе-  
рид моно-  
рый устр-  
распеле-  
полосы по-  
ме автор  
роение ди-  
М., Лис-  
7, 1619-  
а в Те ра-  
ной ради-  
находит  
ученной  
поверхности  
открых  
вдоль  
не соответ-  
М. Магидов  
рах обра-  
з галоген-

дов щелочных металлов. I. Понные реакции в твердом состоянии между некоторыми дикарбоновыми кислотами и основой из галогенидов щелочных металлов. A. Takasu Osamu, Ito Akira. «Нихон какагу дзасси, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 683—688, A49 (японск.; рез. англ.).—Получены ИК-спектры некоторых дикарбоновых к-т ( $\alpha,\omega$ -дикарбоновые к-ты, малеиновая, фумаровая и фталевая к-ты). Спектры щавелевой к-ты, полученные с помощью брикетов из NaCl (NaBr), и безвод. щавелевой к-ты, полученные с помощью брикетов из KCl, совпадают со спектрами тонких слоев кислого щавелевокислого натрия (с одной молекулой H<sub>2</sub>O) и кислого щавелевокислого калия. Спектры щавелевой и малоновой к-т в брикетах почти совпадают со спектрами тонких слоев этих к-т, сплавленных с галогенидами щел. металлов. При приготовлении брикетов сплавление кристаллов этих к-т под давлением приводит к ионному обмену с галогенидом щел. металла. В случае малоновой к-ты установлено, что в результате ионного обмена атома Н к-ты и иона Na основы NaCl, обусловленного влажностью на поверхности к-ты или основы, образуется кислый малеиновокислый натрий. Сделан вывод, что эффективность этих обменов определяется как точкой плавления, так и константой диссоциации к-ты.

Резюме авторов  
5Б281. Инфракрасные спектры твердых нефтяных парафинов в области 700  $\text{см}^{-1}$ . Гусева А. Н., Ашкинадзе Л. Д., Лейфман И. Е. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 3, 75—77.—Исследовано около 60 узких фракций твердых нефтяных парафинов в интервале  $T$  затвердевания ( $T$ ) 19,5—68,2°. Установлено, что характер спектра прежде всего зависит от  $T$ . В спектрах низкоплавких парафинов имеется только одна полоса поглощения 720  $\text{см}^{-1}$ . При повышении  $T$  появляется асимметрия полосы 720  $\text{см}^{-1}$ , затем плечо полосы 732  $\text{см}^{-1}$  и, наконец, дублет 720—732  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах углеводородов, образующих карбамидные комплексы и затвердевающих ниже 43,8°, наблюдается только полоса 720  $\text{см}^{-1}$ . Зависимость поглощения в области 750—700  $\text{см}^{-1}$  от  $T$  твердых нефтяных парафинов свидетельствует о том, что на характер спектров этих углеводородов влияет их кристаллич. структура. Их хим. строение играет при этом второстепенную роль. Поэтому только по форме спектра нельзя однозначно судить о хим. структуре нефтяных парафинов.

А. Штейнберг  
5Б282. Спектры комбинационного рассеяния  $\sigma$ - и  $\pi$ -хлоранизола в твердом состоянии при  $-180^\circ$ . De B Kishna Kumar. Raman spectra of ortho- and para-chloroanisole in the solid state at  $-180^\circ\text{C}$ . «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 5, 247—252 (англ.).—На основании изучения спектров комб. расс.  $\sigma$ - и  $\pi$ -хлоранизола в жидком и твердом состоянии при  $-180^\circ$  сделан вывод, что в случае  $\sigma$ -хлоранизола группа  $\text{OCH}_3$ , вероятно, образует с примыкающим атомом хлора внутримолекулярное соединение; образование ассоциированных групп в твердом состоянии оказывается невозможным. Однако такие группы образуются при затвердевании  $\pi$ -хлоранизола; наблюдаемые в этом случае новые низкочастотные линии отнесены к таким мол. группам.

Резюме автора  
5Б283. Новая полоса в спектре поглощения поликристаллических слоев сульфида кадмия. Сёра Т. Я., Сердюк В. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 407—409.—Установлено, что после прогрева на воздухе при 300° в течение 5 мин. поликристаллич. слоя CdS толщиной  $10^{-6}$  см наблюдается селективное увеличение поглощения в области 430—540 м $\mu$ ; при этом появляется широкая полоса поглощения с максимумом при 485 м $\mu$ . То же наблюдалось при прогреве в вакууме. Сделан вывод, что эта полоса обусловлена сверхстехиометрич. содержанием Cd. Нагревание приводит к растрескиванию слоя. Вдоль образовавшихся трещин,

по-видимому, происходит выделение атомов Cd, образующих центры, которые и обуславливают появление новой полосы поглощения.

А. Штейнберг  
5Б284. Влияние отжига на спектры поглощения и электропроводность кристаллофосфоров NaCl—Pb и KCl—Pb. Мелик-Гайказян И. Я., Завадовская Е. К., Трескина М. Н. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 83—85.—Многочасовой (до 20 час.) отжиг NaCl(Pb) при 600° приводит к увеличению интенсивности полос поглощения 210 и 273 м $\mu$ , сопровождающемуся возрастанием электропроводности кристаллов. Это объяснено тем, что в активированном кристалле Pb может находиться в виде соединения PbCl<sub>2</sub>, а отжиг приводит к диссоциации примеси на ионы. При 20-часовом отжиге KCl(Pb) резко ослабляется полоса 210 м $\mu$  и в области 250 м $\mu$  появляется 3-я активаторная полоса. При этом электропроводность отожженных кристаллов не уменьшается, а интенсивность полосы 273 м $\mu$  остается без изменения. Сделан вывод о связи электропроводности с этой полосой поглощения.

А. Штейнберг  
5Б285. Ультрафиолетовое поглощение галогенидов таллия. Tutihasi S. Ultraviolet absorption in thallous halides. «J. Phys. and Chem. Solids», 1960, 12, № 3-4, 344—348 (англ.).—Исследовалась температурная зависимость УФ-поглощения TlCl и TlBr в виде тонких пленок и плавленных образцов. Изучено влияние избыточного Cl и Tl на оптич. поглощение TlCl. Обсуждаются результаты опытов Высочанского (РЖХим, 1957, № 17, 56917). Первая полоса поглощения TlCl с максимумом 3,44 эв при  $-185^\circ$  в случае пленок, сконденсированных на холодной подложке из KCl, отсутствует; она появляется после отжига. Кристаллич. структура напыленных пленок TlCl, по-видимому, из структуры типа NaCl переходит в структуру типа CsCl.

Резюме автора  
5Б286. Новый люминофор  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3(\text{U})$ . Леонин Ю. С. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 275—276.—Термич. обработкой активированной U шихты  $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$  (2 часа при 640° и 1 час при 1090°) получен новый люминофор  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3(\text{U})$  (I) стехиометрич. состава с зеленым цветом свечения, обладающий высокой яркостью люминесценции. Спектр свечения I представляет собой несимметричную полосу с максимумом при 520 м $\mu$ .

А. Штейнберг  
5Б287. Электролюминофоры на основе сульфида цинка и сульфид-селенидов цинка. Казанкин О. Н., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 43, 46—71.—Дано описание синтеза и основных физ. характеристик электролюминофоров на основе ZnS(Cu, Mn) и ZnS—ZnSe (Cu, Mn). Изучалось влияние  $T$ -ры и атмосферы прокаливания, конц-ии активаторов и состава поверхностного полупроводникового слоя на кристаллич. ZnS.

Резюме авторов  
5Б288. Соотношение интенсивностей полос люминесценции фосфоров ZnS—Mn и ZnS—Ag, Mn в зависимости от плотности катодо- и фотовозбуждения. Воронин Ю. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 108—111.—По мере увеличения конц-ии Mn голубая полоса свечения фосфоров ZnS(Mn) и ZnS(Ag, Mn) при катодовозбуждении ослабляется и появляется полоса с максимумом при 580—590 м $\mu$ . Заметная зависимость цвета свечения от плотности тока наблюдается в узком интервале конц-ий активаторов (в фосфоре ZnS(Ag, Mn) при конц-ии Ag  $\sim 10^{-4}$   $\text{г/г}$  и Mn  $1,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{г/г}$ ; в фосфоре ZnS(Mn) при конц-ии Mn  $3 \cdot 10^{-3}$   $\text{г/г}$ ). Выход суммарного свечения фосфора ZnS(Ag, Mn) при увеличении конц-ии Mn уменьшается, проходит через мин. значение при  $1,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{г/г}$  и затем возрастает. Получена простая эмпирич. ф-ла для зависимости отношения интенсивностей полос излучения ZnS(Ag, Mn) от плотности возбуждения.

А. Штейнберг  
5Б289. О люминесценции хлористого таллия. Соколов В. А., Толстой Н. А. «Оптика и спектроско-

пия», 1960, 9, № 3, 421—423.—Установлено, что голубая люминесценция  $\text{TiCl}_3$  является следствием структурных нарушений, число которых зависит от термич. предыстории образца. Установлено несколько длинноволновых полос люминесценции. Одна из них (620 мμ) связана с появлением механич. дефектов при пластич. деформации. Другая (740 мμ) появляется в результате прокалывания образцов при 250—350° в сухой атмосфере чистого гелия и связана с обеднением кристалла хлором. Засветка УФ-светом при т-рах выше —150° и нагревание в темноте оказывают противоположное действие на люминесцентную способность кристалла. Предполагается, что восстановление люминесцентной способности засвеченных образцов выдерживанием их в темноте при комнатной и более высоких т-рах происходит в результате разрушения центров тушения.

А. Штейнберг

**5Б290.** Симметрия зеленой фосфоресценции предельно прокаливаемых окрашенных кристаллов  $\text{KCl}$ . Halperin A., Lewis N. Symmetry of the green phosphorescence of heat pretreated colored  $\text{KCl}$  crystals. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 510—515 (англ.).—После прокалывания на воздухе при 700° С свечение окрашенных рентгеновскими лучами при т-ре жидкого воздуха кристаллов  $\text{KCl}$  из фиолетового превращается в зеленое. Зеленое свечение становится частично поляризованным после облучения светом в направлении [011]. Такое облучение приводит также к дихроич. поглощению при 3650 Å. Как поляризация свечения, так и дихроич. поглощение сохраняются приблизительно до 200° К. Поляризованный свет тушит компоненту поглощения при 3650 Å, параллельную ему, и усиливает зеленое свечение, поляризованное перпендикулярно направлению поляризации падающего света. Предполагается, что  $\text{O}_2$ , диффундирующий в кристалл во время термообработки, создает в нем асимметричные центры.

Резюме авторов

**5Б291.** ЭлектрOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ монокристаллов  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ , возбуждаемая импульсами переменной полярности. Pátek K. The electroluminescence of  $\text{ZnS}-\text{Cu}$  single crystals excited with pulses of alternating polarity. «Чехосл. физ. ж.», 1960, В10, № 6, 452—467 (англ.; рез. русск.).—Измерялась зависимость мгновенной яркости электрOLUMИНЕСЦЕНЦИИ  $\text{ZnS}-\text{Cu}$  от времени для случая возбуждения прямоугольными импульсами как функции амплитуды импульсов и т-ры.

Р. А.

**5Б292.** Люминесценция этаноламиновых соединений платины. Ткачук А. М., Толстой Н. А. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 261—264.—Изучены стационарные и релаксационные свойства люминесценции *транс*- и *цис*- $[\text{PtEt}_2\text{M}_2]$  ( $\text{Et}_2\text{M}$  — этаноламин), *транс*- $[\text{PtEtM}_2\text{Br}_2]$ , *транс*- и *цис*- $[\text{PtEtM}_2\text{Cl}_2]$ , *транс*- $[\text{PtEtM}_2\text{J}_2]$  ( $\text{DEt}_2\text{M}$  — диэтанолмин), *транс*- $[\text{PtDEtM}_2\text{Br}_2]$  и *транс*- $[\text{PtDEtM}_2\text{Cl}_2]$ . Яркость стационарного свечения этих соединений пропорциональна интенсивности возбуждающего света  $E$ . Кривые разгорания и затухания симметричны и являются экспонентами. Время релаксации люминесценции не зависит от  $E$ . Максимумы полос излучения значительно смещаются только в случае соединений с хлором при переходе от диэтанолминовых к этаноламиновым соединениям *транс*- и *цис*-модификаций. Сделан вывод, что изменения т обусловлены не только изменением вероятности безызлучательных переходов, но также и вероятности излучательных переходов.

А. Штейнберг

**5Б293.** О люминесцентных свойствах фторидов металлов II и III групп периодической системы. Векшина Н. В., Марковский Л. Я. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 43, 22—45.—Приготовлен ряд люминофоров, представляющих практич. интерес ( $0,9\text{ZnF}_2 \cdot 0,1\text{MgF}_2(\text{Nb})$ ,  $\text{ZnF}_2 \cdot \text{MgF}_2(\text{Ta})$ ,  $\text{ZnF}_2 \cdot \text{BaF}_2(\text{Mn})$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{Mn})$ ). Установлено, что наиболее эффективными активаторами для фторидов элементов II группы являются  $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ .

А. Штейнберг

**5Б294.** Влияние примесей на люминесценцию кристаллического нафталина. Шпак М. Т., Шека Е. Ф. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 57—63.—Исследовано влияние т-ры и концентрации примесей на спектры люминесценции и поглощения р-ров β-метилнафталина, α-метилнафталина, β-нафтола и α-нафтола в кристаллич. нафталине. Обнаружен ряд эффектов, показывающих, что молекулы β- и α-метилнафталина, а также β- и α-нафтола при внедрении в кристаллич. решетку нафталина образуют два типа центров излучения.

Из резюме авторов

**5Б295.** Поляризация флуоресценции монокристаллов  $\text{CdS}$  и  $\text{ZnS}$ . Birman Joseph. Polarization of fluorescence in  $\text{CdS}$  and  $\text{ZnS}$  single crystals. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 5, 409—417 (англ.).—См. РЖ-Хим, 1959, № 21, 74062.

**5Б296.** Поляризация люминесценции донорно-акцепторных пар. Patrick Lyle. Polarization of the luminescence of donor-acceptor pairs. «Phys. Rev.», 1960, 117, № 6, 1439—1441 (англ.).—Приводится расчет поляризации люминесценции донорно-акцепторных пар в  $\text{SiC}$ . Степень поляризации в некоторых случаях зависит лишь от аксиальных направлений донорно-акцепторных пар, что позволяет идентифицировать излучение с такими центрами в случае  $\text{SiC}$  или других одноосных кристаллов с тетраэдрич. связями.

Резюме авторов

**5Б297.** О процессах свечения фосфоров  $\text{ZnS}-\text{Mn}$  в момент возбуждения и их кинетике. Левшин В. Л., Тунцкая В. Ф. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 223—232.—Изучено влияние т-ры на интенсивность голубого и оранжевого свечений фосфора  $\text{ZnS}(\text{Mn})$ , возбуждаемых светом λ 312 и 366 мμ. Рассмотрены процессы преобразования энергии возбуждения в голубое свечение, в свечение марганца и т-то в зависимости от т-ры опыта и концентрации марганца. Предложена схема развития отдельных процессов свечения и тушения, качественно объясняющая особенности наблюдаемых явлений.

Резюме авторов

**5Б298.** Поляризованное граничное излучение  $\text{SiC}$ . Choike W. J., Hamilton D. R., Patrick Lyle. Polarized edge emission of  $\text{SiC}$ . «Phys. Rev.», 1960, 117, № 6, 1430—1438 (англ.).—В спектре фотолюминесценции некоторых чистых гексагон. кристаллов  $\text{SiC}$  наблюдается сильно поляризованное граничное излучение. Это излучение состоит из нескольких узких линий (полупериод ~  $kT/4$  при 77° К) и ряда более широких полос, отстоящих друг от друга на 0,03 эв, что свидетельствует о наличии колебательного взаимодействия. Некоторые линии из этих групп, наблюдаемые при 77° К, при 4° К исчезают. Обсуждаются различные механизмы возникновения поляризованного света; сделан вывод, что наиболее вероятными центрами люминесценции являются донорно-акцепторные пары. Обнаруженные два типа спектров могут быть отнесены к двум различным типам пар.

Резюме авторов

**5Б299.** Устройство для исследования катодolumинофоров. Gans Francois. Dispositif d'étude des substances luminescentes sous l'action du bombardement cathodique. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 10, 1821—1823 (франц.).—Описано устройство для изучения катодolumинофоров, с помощью которого исследовано спектральное распределение свечения  $\text{CdS}(\text{Ag})$  под действием электронной бомбардировки. Для снижения утомления люминофора и повышения полной яркости свечения,  $\text{CdS}$  нанесен на вращающийся диск. Если  $\text{CdS}$  наносится на стекло, то наблюдается красное свечение, причем его цвет не зависит от энергии электронов и интенсивности пучка. Если  $\text{CdS}$  наносится на алюминий, то при низких значениях энергии электронов и плотности тока свечение также красное. При повышении энергии электронов до 15 000 эв и силы тока до 3 мА свечение становится желтым, а затем зеленым.

Е. Франкель



5Б300. Низкотемпературные свойства  $H$ -,  $V$ - и  $F$ -центров в  $KCl$  и  $KBr$ . Sare John, Jacobs Gilbert. Low-temperature properties of  $H$ -,  $V$ -, and  $F$  centers in  $KCl$  and  $KBr$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 946—949 (англ.).—Исследовано изменение с  $T$ -рой оптич. поглощения свободного заряда в кристаллах  $KCl$  и  $KBr$ . Облученных рентгеновскими лучами при  $10^\circ K$ . Наблюдаемым изменениям в поглощении соответствовали изменения свободного заряда; одновременно наблюдалась термолюминесценция. Результаты показывают, что  $H$ -полоса поглощения (ПП) в  $KCl$  при  $345$  м $\mu$  возникает вследствие наложения двух или более ПП, одна из которых вызвана поглощением из-за самозахваченных дырок. Последняя исчезает при  $43^\circ K$ , и это сопровождается увеличением свободного заряда. Максимум ПП, вызванный  $H$ -центрами, лежит около  $335$  м $\mu$ . Наблюдаемое в  $KBr$  при  $30^\circ K$  появление свободного заряда приписывается исчезновению  $H$ -центров.

Из резюме авторов

5Б301. Электронно-колебательные процессы в центрах люминесценции ионных кристаллов. Лушчик Ч. Б., Лушчик Н. Е., Шварц К. К. «Оптика и спектроскопия». 1960, 9, № 2, 215—222.—Исследование спектров излучения, поглощения и квантового выхода люминесценции кристаллов галогенидов щел. металлов в зависимости от частоты возбуждающего света ( $\nu_v$ ) и  $T$ -ры показало, что излучательные и безызлучательные переходы в центрах люминесценции осуществляются после установления равновесного с кристаллом распределения возбужденных центров по запасам колебательной энергии. Квантовый выход люминесценции кристаллов зависит от  $\nu_v$  ступенчатым образом. В области отдельных элементарных электронно-колебательных полос поглощения выход не зависит от  $\nu_v$ . В области разных элементарных полос поглощения квантовый выход в общем случае различен.

Р. А.

5Б302. О зависимости энергии основного состояния электронного примесного центра в ионном кристалле от природы примеси. Шварцман Л. Н. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 5, 51—58.—В рамках метода эффективной массы (Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. ОНТИ, 1951) прямым вариационным методом произведен расчет энергии основного состояния электронного примесного центра в ионном кристалле. Для случаев сильной и промежуточной связи получены аналитич. выражения энергий тепловой и оптич. ионизации примесного центра. Конкретные расчеты выполнены для катионов щел.-зем. элементов и благородных металлов в кристаллах  $KCl$  и  $TlCl$ . Установлены следующие закономерности: энергия основного состояния в каждой из групп катионов (по абс. величине) убывает с ростом атомного номера; энергия основного состояния у примесей из группы щел.-зем. элементов меньше, чем у примесей из группы благородных металлов; радиус основного электронного состояния примесного центра возрастает с ростом атомного номера примесного центра; энергия основного электронного состояния примесного центра убывает (а радиус возрастает) с увеличением силы связи рассматриваемого электрона с непрерывным спектром колебаний кристалла.

Т. Ребане

5Б303. Движение катионов и образование центров окраски при электролизе кварцевых пластин в направлении, перпендикулярном оси «с». Pfenniger H. H., Laves F. Kationenwanderung und Farbzentrenbildung bei der Elektrolyse von Quarzplatten senkrecht zur c-Achse. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 12, 276 (нем.).—Кварцевые пластины толщиной в несколько мм, ориентированные параллельно плоскости призмы, подвергались электролизу между платиновыми электродами при напряженности поля  $1,36$  кВ/см и  $850^\circ$  в токе сухого азота или аргона. После электролиза катодная поверхность окрашивается в белый цвет, что по

данным спектрального анализа связано с движением ионов  $Li^+$  к катоду (в катодной области установлено 50—100-кратное увеличение содержания лития). При охлаждении белая окраска переходит в темно-коричневую. Исследование поглощения света с  $\lambda \sim 3$  м $\mu$  показало, что при электролизе кварца перпендикулярно оси с в атмосфере влажной смеси азота с водородом ионы  $H^+$  также движутся к катоду. В этом случае изменение окраски не наблюдается.

С. Шильштейн

5Б304. Электрические и оптические исследования центров поглощения в монокристаллах рутила. Srivastava K. G. Electrical and optical investigation of absorption centers in rutile single crystals. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 516—520 (англ.).—Центры поглощения в монокристаллах рутила, обуславливающие релаксационные спектры в низкочастотной области, могут быть созданы закалкой в жидком азоте от  $T \sim 330$ — $900^\circ$  или оптич. облучением в области 4050—4250 Å. Наличие этих центров устанавливалось путем измерения диэлектрич. постоянной и характеристич. потерь. Показано, что эти центры наблюдаются лишь тогда, когда переменное электр. поле прилагается параллельно оптич. оси. Отмечены три характеристич. частоты, соответствующие центрам поглощения: 40, 88 и 14000 кГц. Ag и Cu, введенные в кристалл с помощью термодиффузии, не создавали низкочастотных максимумов поглощения. Для энергии активации получено значение 0,18 эв.

А. Штейнберг

5Б305. Поглощение света и люминесценция  $M$ -центров в макроскопическом приближении. Винедкий В. Л. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 1, 64—69.—Проведено вычисление параметров полос поглощения и люминесценции для модели  $M$ -центра в макроскопич. приближении. Полученные результаты использованы для макроскопич. рассмотрения  $F_2^+$ -центра в кристаллах галогенидов щел. металлов с помощью вариационного метода, выходящего за рамки адиабатич. приближения. Сделан вывод, что кристалл, содержащий  $M$ -центры, можно отождествить с совокупностью классич.  $\sigma$ -осцилляторов, ориентированных вдоль осей, составляющих некоторые углы с осями  $ab$   $M$ -центров, а также  $\pi$ -осцилляторов, расположенных в плоскостях, перпендикулярных к этим осям.

А. Штейнберг

5Б306. Люминесценция свободного экситона в молекулярном кристалле. Попов Ю. М., Селиваненко А. С. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 260—261.—Во 2-м приближении теории возмущений произведен расчет люминесценции свободных экситонов, находящихся в тепловом равновесии с решеткой идеального кристалла. Установлено, что в случае испускания только акустич. фононов, происходящего при  $T$ -ре кристалла ниже дебаевской, вероятность распада экситона на фотон и фонон растет с понижением  $T$ -ры.

А. Штейнберг

5Б307. Спектральное изучение карбонатов в инфракрасной области. Huang C. K., Kerr Paul F. Infrared study of the carbonate minerals. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 3-4, 311—324 (англ.).—Получены спектры 27 минералов. Обнаружена характерная для каждого из данных минералов тонкая структура полос поглощения. Сходство в структуре полос наблюдалось в пределах каждой из изоморфных групп, различие — между типичными для каждой группы спектрами. В спектрах изоморфных кальцитов, доломитов и арагонитов по мере увеличения массы и радиуса катиона отмечен значительный сдвиг полос поглощения в сторону длинных волн. Среди спектральных характеристик преобладают признаки, характерные для наиболее активных в ИК-области групп  $CO_3$ ,  $HCO_3$ ,  $H_2O$ ,  $OH$  и  $SO_4$ .

Е. Журавковский

5Б308. Рентгеновские  $K_\beta$ -полосы эмиссии кремния в элементарном кремнии, карбиде и окисле. Kern B. Die  $Si K_\beta$ -Banden der Röntgenemissionsspektren von

elementarem Silicium, Siliciumcarbid und Siliciumdioxid. «Z. Phys.», 1960, 159, № 2, 178—193 (нем.; рез. англ.).—На фокусирующем рентгеновском спектрографе большой разрешающей силы получены  $K\alpha$ -полосы эмиссии кремния в чистом кремнии, SiC и  $SiO_2$ . Результаты представлены в виде фотометрич. кривых и сведены в таблицы, содержащие значения энергий характерных точек спектра. Они сопоставлены также с данными по спектрам углерода в SiC и алмазе. Спектры мягких рентгеновских лучей находятся в согласии с теоретич. представлениями о зонной структуре этих в-в. Обнаружено значительное сходство полос Si, SiC и алмаза, позволяющее распространить на кремний и его соединения с углеродом представления о ковалентной связи типа алмаза. Из резюме автора

**5Б309. Теория сверхпроводящих контактов.** Parnenter R. H. Theory of superconducting contacts. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1173—1182 (англ.).—Получены выражения для энергетич. щели, объемной плотности энергии и поверхностной плотности энергии (на поверхности раздела) как для нормального, так и для сверхпроводящего в-ва. Результаты применены к теоретич. исследованию свойств ряда типов сверхпроводящих контактов. В случае тонкого слоя нормального в-ва, находящегося между двумя кусками сверхпроводников, контакт обладает сверхпроводимостью, если толщина слоя нормального в-ва  $\leq 10^{-5}$  см. На поверхности массивного куска сверхпроводника энергетич. щель может на приблизительно  $\pm 30\%$  отличаться от ее величины в толще образца, причем знак отклонения определяется плотностью состояний в окрестности поверхности Ферми и величиной эффективного потенциала взаимодействия электронов.

**5Б310. К проблеме экзотермической эмиссии NaCl.** Seidl Radko, Stfelka Václav. Zum Problem der Exoelektronenmission von NaCl. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 10, 225 (нем.).—Исследуется взаимосвязь термоэмиссии электронов, захваченных ловушками, с термостимулированной фотоэлектронной эмиссией монокристаллич. NaCl. Резюме автора

**5Б311. Электроперенос в Sn, Pb, Ag, Cu.** Харьков Э. И., Кузьменко П. П. Электроперенос в Sn, Pb, Ag, Cu. «Укр. физ. ж.», 1960, 5, № 3, 428—429 (укр.).—Описанным ранее методом (РЖХим, 1959, № 16, 56513) изучено явление электропереноса в чистых Sn, Pb, Ag, Cu. Сила  $F$ , действующая на ион, совершающий элементарный диффузионный скачок, оказалась значительно больше силы, действующей со стороны электрич. поля  $E$ . Отношение  $F/eE$  ( $e$  — заряд электрона) равно для Ag, Sn, Pb, Cu соответственно 21,55, 40 и 20. Электроперенос во всех металлах направлен к аноду. Д. Белащенко

**5Б312. Определение степени ионизации атомов в кристаллических телах методом электропереноса.** Кузьменко П. П., Харьков Э. И. Визначення ступені іонізації атомів в кристалічних ґратах методом електропереносу. «Укр. фіз. ж.», 1960, 5, № 3, 430—431 (укр.).—Из данных по самопереносу в Ag, Cd, Zn, Cu, Pb и Sn (реф. 5Б311) вычислены заряды активированных ионов в этих металлах. Сечение рассеяния электронов проводимости на активированных ионах определяли методом Томаса — Ферми. Заряды оказались равными соответственно 0,82; 0,84; 0,8; 1,0; 3,2 и 3,7 заряда электрона. Д. Белащенко

**5Б313. Об электропроводности тугоплавких твердых карбидов и твердых растворов карбидов.** Rudy E., Benesovsky F. Über die elektrische Leitfähigkeit von hochschmelzenden, harten Karbiden und Karbidmischkristallen. «Planseeber. Pulvermetallurgie», 1960, 8, № 2, 72—82 (нем.; рез. англ.).—Определена электропроводность карбидов и твердых р-ров карбидов переходных металлов TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, WC по способу вращающегося поля. Сопротивление

понижается в направлении карбидов более тяжелых металлов (от 68  $\mu\Omega\text{ см}$  для TiC до 21  $\mu\Omega\text{ см}$  для WC). Для всех псевдобинарных систем, кроме HfC — VC, установлено существование непрерывного ряда твердых р-ров. Г. Григорьев

**5Б314. Электроны проводимости в калий-вольфрамовой бронзе.** Keller Joseph M. Conduction electrons in sodium tungsten bronze. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 232 (англ.).—Дана теоретич. интерпретация отсуствия пайтосов сдвига сигнала магнитного резонанса ядер  $Na^{23}$  в нестехиометрич. кристаллах  $Na_xWO_3$  (при  $0,56 \leq x \leq 0,89$ ): плотность электронов проводимости у ядер Na пренебрежимо мала вследствие того, что волновые функции зоны проводимости состоят из функций атомов W, причем зона «перевернута» (минимум энергии соответствует не миним., а максим. абс. значению волнового вектора  $k$ ). В приближении сильной связи показано, что при указанных условиях волновые функции электронов проводимости около дна зоны проводимости имеют узлы вблизи атомов Na. Т. Рибане

**5Б315. Электрические свойства селена с примесью висмута.** Алиев Б. Д., Абдуллаев Г. Б., Алиев Г. М. «АзербССР Елмлар Акад. хабәрләри. Физ.-матем. и техн. елмләри сер., Изв. АН АзербССР. Сер. физ.-матем. и техн. н.», 1960, № 2, 57—63 (рез. азерб.).—Изучено влияние примесей Bi на электропроводность и термо-э. д. с. Se при 20—200°. Показано, что при увеличении содержания Bi (от 0,01 до 0,1 вес. % Bi) электропроводность Se при  $\sim 0,04\%$  Bi проходит через максимум. Теплопроводность при этом содержании висмута минимальна. Электропроводность имеет до 110° металлический, а выше 110° — полупроводниковый характер. С ростом содержания Bi термо-э. д. с. Se уменьшается. Знак термо-э. д. с. соответствует дырочному механизму проводимости. Установлено, что эффективная подвижность образцов Se с различным содержанием Bi возрастает с повышением т-ры. Аномальное изменение кон-ции и подвижности носителей тока объяснено специфич. структурой Se, являющегося полимером. Б. Туровский

**5Б316. О роли примесей в проводимости стеклообразного  $As_2Se_3$ .** Коломиец Б. Т., Назарова Т. Ф. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 1, 174—176.—Изучали влияние примесей на электропроводность в  $As_2Se_3$  ( $As_2Se_3 \cdot 2As_2Te_3$ ) (I) в стеклообразном (СС) и кристаллич. (КС) состояниях. Синтезированный из элементов I в КС имеет  $\sigma = 60$ , в СС  $\sigma = 1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , причем предварительная очистка элементов до синтеза не влияет на электрич. свойства I в обоих состояниях, но влияет на эффективность последующей очистки I методом зонной перекристаллизации (ЗП). В результате ЗП I в КС  $\sigma$  уменьшается в  $\sim 10^6$  раз, причем тип проводимости меняется с дырочного на электронный; в СС  $\sigma$  не меняется. В КС энергия активации примесных центров равна 0,4 эв; в СС температурная зависимость  $\sigma$  не зависит от степени очистки, причем энергия активации носителей тока равна 1,0 эв. По мнению авторов, это подтверждает соотношение (РЖФиз, 1958, № 5, 10981; 1959, № 11, 25251) об отсуствии в аморфных полупроводниках примесной проводимости. В. Любимов

**5Б317. О связи электропроводности и работы выхода модифицированной окиси цинка.** Владимиров В. И., Еникеев Э. Х., Жаброва Г. М., Марголис Л. Я. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 2, 342—345.—Изучено изменение работы выхода  $\phi$  и энергии активации электропроводности  $E$  при введении примесей в ZnO. Величину  $\phi$  определяли из контактной разности потенциалов, измеренной методом вибрирующего конденсатора, а электропроводность — с помощью мостовой схемы на переменном токе (300 гц). Установлено, что введение в ZnO примесей  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $ZnSO_4$  и  $ThO_2$  увеличивает  $E$ . Для ZnO, модифициро-

ванной  
0,3—0,5  
1,0 эв. с  
с добав  
однород  
провод  
5Б318  
сила то  
Walk  
electric  
«Proc. I  
Измере  
а. д. с.  
водност  
на изот  
дается  
лагается  
5Б319  
Фила  
ка», 196  
чения  
их зави  
электри  
талька,  
структу  
ния (де  
нию ре  
провод  
связан  
свободн  
с образ

5Б320  
в трой  
железа,  
ванной  
suchung  
trierten  
Eisengr  
(нем.;  
чивости  
Ni — A  
Обсужд  
основе  
зависия  
NAl яв  
ильных  
раматич  
лочки  
блודה  
объясн  
зону п  
сильнов  
ионов з  
ния ве  
ся воп  
ствия и

5Б321  
гирован  
tische  
manipul  
англ.).  
выращ  
рованн  
в п  
вызван  
Зависи  
может  
малых  
янтной  
янкаю  
нуст  
ую за  
дать, п

5Б322  
tische  
manipul  
англ.).  
выращ  
рованн  
в п  
вызван  
Зависи  
может  
малых  
янтной  
янкаю  
нуст  
ую за  
дать, п

тяжелых  
для WC).  
FC — VC,  
да твер-  
дигорев  
вольфра-  
ion elec-  
s., 1960,  
претация  
гнитного  
исталах  
ектронов  
а вслед-  
дмости  
спервер-  
иним., а  
прибли-  
казанных  
дмости  
изии ато-  
Р. Ребане  
примесью  
Алиев  
из-пржа  
ССР. Сер.  
63 (рез.  
ектропо-  
зано, что  
0,1 вес. %  
проходит  
содержа-  
н имеет  
проводни-  
мо-а. д. с.  
вует ды-  
ево, что  
азличным  
ры. Ано-  
сителей  
поющего  
уровский  
стеклооб-  
за ро-а  
4—176.  
дность в  
ном (СС)  
иний из  
0—6 ом.  
ментов до  
обоих со-  
еующей  
ни (ЗП).  
—10<sup>3</sup> раз,  
тного на  
тия акти-  
темпера-  
очистки,  
на 1.0 эв.  
Блажения  
об отсут-  
ной про-  
Любимов  
боты вы-  
а дим-а  
а Г. М.  
131, № 2  
ф и энер-  
введения  
контакт-  
дом вы-  
е по-  
(300 эв).  
H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O,  
ифициро-

ванной ZnSO<sub>4</sub> и ThO<sub>2</sub>, наблюдалось увеличение  $\phi$  на 0,3—0,5 э; введение Li<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O уменьшало  $\phi$  на 0,4—1,0 эв. Отсутствие симбатности  $\Delta\phi$  и  $\Delta E$  у препаратов с добавками Li<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O может быть обусловлено неоднородным распределением примеси по зерну полупроводника.

**5Б318.** Теплопроводность и термоэлектродвижущая сила теллурида висмута при низких температурах. Walker P. A. The thermal conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride at low temperatures. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 76, № 1, 113—126 (англ.). — Измерены при 6—200° К теплопроводность и термо-а. д. с. монокристаллов *p*- и *n*-типа Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Теплопроводность решетки может быть объяснена рассеянием на изотопах Te. В образцах с добавками йода наблюдается заметное примесное рассеяние. Для Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> предлагается мультитонная модель. Резюме автора

**5Б319.** Влияние излучения на  $tg \delta$  в керамике. Филатов И. С. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 239—240. — Исследовано влияние  $\gamma$ -излучения (Co<sup>60</sup>) на величину диэлектрич. потерь ( $tg \delta$ ) и их зависимость от *t*-ры, частоты и напряженности электр. поля в керамике состава: 91,6% оновского талька, 5,2% каолина, 3,2% борзита. Изменения в структуре изученных образцов под действием облучения (доза до  $2,12 \cdot 10^7$  рентген) приводят к уменьшению релаксационных потерь и увеличению потерь проводимости, что можно объяснить захватом слабо-связанными ионами Ba, находящимися в междоузлиях, свободных электронов (образующихся при облучении) с образованием центров окраски (образец темнеет).

**5Б320.** Исследования магнитных свойств двойных и тройных сплавов алюминия с элементами группы железа, обладающими кубической объемноцентрированной решеткой. Höhl Martin. Magnetische Untersuchungen an binären und ternären kubisch raumzentrierten Phasen des Aluminiums mit den Elementen der Eisengruppe. «Z. Metallkunde», 1960, 51, № 2, 85—95 (нем.; рез. англ.). — Измерялась магнитная восприимчивость сплавов Ni—Al, Co—Al, Fe—Al и Fe—Ni—Al различной концентрации в интервале *t*-р 66—1000° К. Обсуждение полученных результатов проведено на основе поинной модели для *d*-электронов. Стабиль, мало зависящий от *t*-ры парамагнетизм в  $\beta$ -фазе сплава NiAl является следствием заполнения *d*-оболочек Ni; сильный подчиняющийся закону Кюри — Вейсса парамагнетизм сплава CoAl обусловлен моментом *d*-оболочек Co. Отклонения от закона Кюри — Вейсса, наблюдающиеся в сплавах Fe—Al и Fe—Ni—Al, объясняются переходом электронов из *d*-оболочек в зону проводимости. Для большинства исследованных сплавов приводятся степень ионизации и концы ионов переходных элементов, требуемые для объяснения величины магнитного момента сплава. Обсуждается вопрос о наличии антиферромагнитного взаимодействия между ионами.

**5Б321.** Магнитная восприимчивость германия, легированного железом и цинком. Geist D. Die magnetische Suszeptibilität von eisen- und zinkdotiertem Germanium. «Z. Phys.», 1960, 158, № 2, 123—132 (нем.; рез. англ.). — Исследована магнитная восприимчивость  $\chi$  выращенных из расплавов монокристаллов Ge, легированных Fe и Zn. Величина  $\chi$  образцов с Fe смещается в парамагнитную сторону, причем это смещение вызвано включениями Fe, выпавшего при охлаждении. Зависимость  $\chi$  от поля, однако, не наблюдается, что может быть объяснено размагничивающим действием малых частиц. Добавки Zn приводят к росту диамагнитной  $\chi$ , что приписывается свободным дыркам, возникающим благодаря этой добавке. Слабая растворимость Zn в Ge не позволяет обнаружить температурную зависимость добавочной  $\chi$ , которую следует ожидать, исходя из поведения Zn в Ge.

А. Риккин

**5Б322.** О температурной зависимости магнитной восприимчивости пиролюзита (полукристаллической руды MnO<sub>2</sub>). Das J. N. On variation of magnetic susceptibility with temperature of pyrolusite (polycrystalline ore of MnO<sub>2</sub>). «J. Electron. and Control», 1959 (1960), 7, № 4, 367—369 (англ.). — Измерена магнитная восприимчивость  $\chi_M$  различных образцов пиролюзита в интервале *t*-р от комнатной до 700°. Значения  $\chi_M$  для различных образцов сильно отличаются друг от друга ( $31 \cdot 10^{-6}$ — $1234 \cdot 10^{-6}$ ), но для некоторых из образцов близки к значениям, полученным ранее (Honda K., Sone T., Sci. Rep., Tôhoku Univ., 1914, 3, 139). Температурная зависимость  $\chi_M$  имеет максимумы, лежащие для различных образцов в интервале *t*-р 455—560°. Результаты интерпретируются автором, как свидетельство в пользу антиферромагнитного характера пиролюзита.

Т. Ребане

**5Б323.** Антиферромагнитное соединение FeVO<sub>3</sub>. Berry Chester R., Combs Charles M. Antiferromagnetic FeVO<sub>3</sub>. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 6, 1130 (англ.). — Получены образцы FeVO<sub>3</sub> со структурой ильменита (FeTiO<sub>3</sub>), а также твердые *p*-*r*ы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в FeVO<sub>3</sub> с содержанием 20, 40 и 50 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все указанные соединения являются антиферромагнетиками.

Е. Вольский

**5Б324.** К теории антиферромагнитного MnF<sub>2</sub>. Nagai O. «Буссэйрон кэнкю», 1959, 6, № 5, 659—673 (японск.; рез. англ.).

**5Б325.** Магнитные исследования сплавов системы Cr—Ge. Марголин С. Д., Факядов И. Г. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 9, № 6, 823—827. — Магнитные исследования сплавов системы Cr—Ge с содержанием 50—95 ат. % Ge и рассмотрение их микроструктур приводит к следующим выводам: 1) сплавы с содержанием  $\geq 50$  ат. % Ge в интервале *t*-р 77—110° К ферромагнитны и имеют *t*-ру Кюри, лежащую между 100 и 110° К; 2) в этих сплавах ферромагнитной является только одна фаза, близкая, по всей вероятности, к хим. соединению CrGe.

Резюме авторов

**5Б326.** Распределение ионов и их валентностей в марганец-магневых ферритах. Brož J. The distribution of ions and their valencies in magnesium manganese ferrites. «Чехосл. физ. ж.», 1960, B10, № 6, 428—438 (англ.; рез. русск.). — Предложена модель распределения катионов и их валентностей в нестехиометрич. Mn-Mg-ферритах; ее правильность проверена измерениями магнитных моментов насыщения. Результаты измерений для стехиометрич. ферритов в значительной степени подтверждают правильность предложенной модели и для нестехиометрич. ферритов.

Из резюме автора

**5Б327.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости ферритов-гранатов иттрия и гадолиния. Черныков В. И., Учайкина Р. Ф. «Вестн. Моск. ун-та. Физ. астроф.», 1960, № 3, 37—41. — Исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости ферритов-гранатов Y и Gd. Показано, что вблизи ферромагнитной точки Кюри имеется переходная область (8—10°), где  $\chi$  зависит от *H*. В парамагнитной области при высоких *t*-рах восприимчивость следует закону Неэля.

Резюме авторов

**5Б328.** Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости никель-кадмиевых ферритов. Черныков В. И., Учайкина Р. Ф. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 39—42. — Исследована магнитная восприимчивость смешанных Ni-Cd-ферритов в области высоких *t*-р ( $T \gg T_f$ ) и вблизи ферромагнитной точки Кюри  $\theta_f$ . Исследования показали, что температурная зависимость парамагнитной восприимчивости при высоких *t*-рах (до  $\sim 1400^\circ$  К) следует гиперболич. закону Неэля. Найдена зависимость констант *C*,  $\sigma$ ,  $\theta$  и  $1/\chi$ , входящая в этот закон от состава феррита. Вблизи  $\theta_f$  обнаружена переходная



область, где магнитная восприимчивость зависит не только от  $T$ -ры, но и от напряженности магнитного поля.

**5Б329.** Изучение магнитных свойств  $\text{FeF}_2$ . Мори Нобуо. «Буссайрон кэнкю», 1959, 6, № 5, 648—658 (японск.)

**5Б330.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов индия, свинца и олова. Александров Б. Н., Веркин Б. И., Свечкарев И. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 37—43 (рез. англ.).—Предлагается новый аппаратный вариант метода Фарадея, которым измерена магнитная восприимчивость кристаллов In, Pb и Sn в интервале  $T$  от комнатной до 20,4° К. Полученные кривые  $\chi(T)$  типичны для всей группы элементов, проявляющих длиннопериодный эффект де Гааза — ван-Альфена, и свидетельствуют о наличии малых электронных групп.

**5Б331.** Интерпретация магнитных свойств диспрозия. Liu S. H., Behrendt D. R., Legvold S., Good R. H., Jr. Interpretation of magnetic properties of dysprosium. «Phys. Rev.», 1959, 116, № 6, 1464—1468 (англ.).—Металлический Dy ниже 85° К ферромагнитен, от 85 до 179° К антиферромагнитен и выше 179° К переходит в парамагнитное состояние. Для объяснения перехода Dy из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние авторы видоизменяют теорию Неэля (РЖХим, 1957, № 4, 11047; № 8, 25067). Постулируется специально подобранный вид энергии магнитного взаимодействия с зависимыми от  $T$ -ры параметрами и константами анизотропии, взятыми из эксперим. данных на монокристалле Dy (РЖХим, 1955, № 19, 42517). Константы анизотропии изменяются с  $T$ -рой по правилу Акулова — Зинера. Сильная (пикообразная) зависимость констант связи от  $T$ -ры показывает, что взаимодействие спинов по своей природе отличается от обычного обменного взаимодействия. Предполагается, что монокристалл образован двумя подрешетками с сильным ферромагнитным взаимодействием внутри них и слабым взаимодействием между ними. Последнее определяет тип магнитного упорядочения при разных  $T$ -рах. Предложенный вид энергии хорошо объясняет почти все свойства Dy, кроме пика теплоемкости при 85° К.

**5Б332.** Слабый ферромагнетизм в антиферромагнитном монокристалле  $\text{CoSO}_4$ . Боровик-Романов А. С., Ожогин В. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 27—36 (рез. англ.).—Весовым методом исследованы магнитные свойства монокристалла  $\text{CoSO}_4$  в области  $T$ -р 1,3—300° К. Найдено, что ниже  $T_N = 18,1^\circ$  К в  $\text{CoSO}_4$  устанавливается антиферромагнитное упорядочение со слабым ферромагнетизмом. Отличительными особенностями, по сравнению с имеющимися данными для  $\text{MnCO}_3$ , являются очень большая анизотропия парамагнитной восприимчивости, значительная величина спонтанного ферромагнитного момента ( $\sigma_0 \approx 1440$  CGSM/моль) и острый максимум  $\chi_\perp$  вблизи  $T_N$ . Показано, что последнее обстоятельство может быть объяснено в рамках термодинамич. теории слабого ферромагнетизма и связано с тем, что наложение магнитного поля на в-во, находящееся в неупорядоченном состоянии, вызывает появление антиферромагнитного упорядочения. Температурная зависимость спонтанного момента при низких  $T$ -рах обнаруживает аномалию, которую можно объяснить в рамках теории спиновых волн как переход от возбуждения одной ветви к возбуждению обеих ветвей спектра спиновых волн. Так же как и в случае  $\text{MnCO}_3$ , отсутствует колич. согласие с предсказаниями теории спиновых волн.

**5Б333.** Исследование ферритов-гранатов иттрия и гадолиния вблизи ферромагнитной точки Кюри. Чернышников В. И., Учайкина Р. Ф. «Физ. метал-

лов и металловедение», 1960, 9, № 3, 457—458.—Методом Фарадея — Саксмита измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости ферритов со структурой граната в области  $T$ -ры ферромагнитного превращения  $\theta_f$ . В узкой температурной области (8—10°) выше  $T$ -ры Кюри восприимчивость зависит от напряженности поля. Зависимость уд. намагниченности  $\sigma$  от поля описывается соотношением  $H = \alpha\sigma + \beta\sigma^3$ .  $T$ -ра Кюри, определенная как  $T$ -ра, при которой  $\alpha = 0$ , совпадает с  $T$ -рой Кюри, определенной из экстраполяции зависимости  $1/\chi$  от  $T$  на ось  $T$ -р. Для обоих ферритов  $\theta_f = 562^\circ$  К. В широком интервале  $T$ -р (580—1400° К)  $1/\chi$  зависит от  $T$  по обычному для ферритов гиперболич. закону.

**5Б334.** Магнитные свойства монокристаллического гематита. I. Изотермы намагничивания, антиферромагнитная восприимчивость и слабый ферромагнетизм природных кристаллов. Lin S. T. Magnetic properties of hematite single crystals. I. Magnetization isotherms, antiferromagnetic susceptibility, and weak ferromagnetism of a natural crystal. «Phys. Rev.», 1959, 116, № 6, 1447—1452 (англ.).—Методом Кюри получены изотермы намагничивания природных монокристаллов гематита  $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$  в области  $T$ -р от 488° К до  $T$ -ры жидкого гелия и в магнитных полях 0—15 кэ. Измерения проводились в базисной плоскости и вдоль оси 3-го порядка. Антиферромагнитные кристаллы гематита обладают слабым ферромагнетизмом (СФ) с моментом, лежащим в базисной плоскости, при  $T$ -рах  $> 250^\circ$  К. Величина момента равна  $\sim 0,4$  CGSM/г. Ниже 250° также наблюдается СФ (0,2 CGSM/г), однако с моментом, направленным вдоль оси [111]. Как показывают анализ кривых  $\chi - T$  и  $\sigma_0 - T$ , переход не носит скачкообразного характера. Изотропная составляющая СФ не обнаружена. Анизотропная составляющая СФ выше и ниже 250° К имеет одну и ту же природу. При 360° К намагниченность в базисной плоскости проходит через максимум. Эксперим. данные находятся в согласии с моделью СФ Дзялошинского (РЖФиз, 1958, № 9, 20575) и Вонсовского (РЖФиз, 1960, № 1, 1215).

**5Б335.** Магнетокалорический эффект в области низкотемпературного превращения магнетита. Красовский В. П., Факидов И. Г. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 2, 225—241 (рез. англ.).—Исследована температурная зависимость обратного магнетокалорич. эффекта на монокристаллах магнетита в интервале 80—290° К. Обнаружено наличие двух минимумов, происхождение которых объясняется резким изменением анизотропных свойств кристалла. Изучено влияние условий охлаждения магнетита на величину магнетокалорич. эффекта. Обнаружено также наличие необратимого изменения  $T$ -ры в сравнительно узкой температурной области (95—115° К).

**5Б336.** Статистические свойства электронной системы ферромагнитных переходных металлов. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 3, 321—334

**5Б337.** Электронографическое и магнитное исследование монокристалла железа. Yamaguchi S. Electronic magnetoanalysis of an iron single crystal. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 8, 714—715 (англ.)

**5Б338.** Магнитный градиент на поверхности ферромагнитных веществ. Yamaguchi S. Magnetic gradient at the surface of ferromagnetic substances. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 4, 357—359 (англ.)

**5Б339.** Некоторые новые измерения диамагнитной анизотропии монокристаллов. Gordon Derck A. Some recent measurements of diamagnetic anisotropy in single crystals. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 2, 273—275 (англ.).—С помощью крутильных весов при напряженности магнитного поля 15—24 кэ определена диамагнитная анизотропия (в единицах  $10^{-6}$ ) следу-

ионных монокристаллов:  $\text{KNO}_3$  (ромбич.)  $\chi_b - \chi_c$   $7,03 \pm 0,24$ ,  $\chi_a - \chi_c$   $6,98 \pm 0,15$ ,  $\chi_b - \chi_a$   $0,15 \pm 0,02$ ; мочевины (тетрагон.)  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$   $2,45 \pm 0,04$ ; безводн.  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  (монокл.)  $\chi_1 - \chi_2$   $13,05 \pm 0,10$ ,  $\chi_3 - \chi_2$   $12,61 \pm 0,13$ ,  $\chi_1 - \chi_3$   $0,43 \pm 0,05$ ; антрацена (монокл.)  $\chi_1 - \chi_2$   $138,7 \pm 0,9$ ; глицина (монокл.)  $\chi_2 - \chi_3$   $4,58 \pm 0,07$ ,  $\chi_1 - \chi_2$   $1,59 \pm 0,03$ ,  $\chi_1 - \chi_3$   $6,17 \pm 0,07$ ; монометилмочевины (ромбич.)  $\chi_b - \chi_a$   $1,87 \pm 0,02$ ,  $\chi_c - \chi_b$   $3,33 \pm 0,05$ ,  $\chi_c - \chi_a$   $5,23 \pm 0,01$ ; тиомочевины (ромбич.)  $\chi_c - \chi_b$   $2,52 \pm 0,02$ ,  $\chi_c - \chi_a$   $2,75 \pm 0,04$ ,  $\chi_b - \chi_a$   $0,23$  (рассчитанное значение). Из значений диамагнитной анизотропии  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определена диамагнитная анизотропия остатка щавелевой к-ты, причем результаты, полученные для указанных двух в-в, значительно расходятся. Из экспериментов над тонкими слоями монокристалла  $\text{KClO}_3$  определена также диамагнитная анизотропия иона  $\text{ClO}_3^-$ , составляющая  $K_{\parallel} - K_{\perp} = 2,99$  (вместо ранее приведенного значения 5,9).

Т. Ребане

**5Б340. Парамагнитный резонанс атомов, внедренных в кристалл типа NaCl.** Ройцин А. Б. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 8, 1689—1700. — Рассчитываются спектр частот и интенсивности линий спин-электронного, двойного и бесполового резонансов. Для нахождения коэф. спин-гамма-интеракции использована волновая функция основного состояния валентного электрона атома Ag, внедренного в решетку KCl. Эта функция найдена в приближении атомных орбит (с учетом ближайших ионов) при помощи вариационного метода. Получены ф-лы для энергетич. уровней гамма-интеракции.

Резюме автора

**5Б341. Ширина линии магнитного резонанса в разбавленных парамагнитных монокристаллах с анизотропией  $\sigma$ -фактором.** Колоскова Н. Г., Копилем У. Х. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 223—229. — Получена ф-ла для расчета 4-го момента кривой парамагнитного резонанса в кристаллах с магнитно-эквивалентными ионами, имеющими эффективный спин  $1/2$  и анизотропный фактор спектроскопич. расщепления. Учтены все внутренние взаимодействия в парамагнетиках, которые могут быть записаны в виде тензорного оператора, зависящего от спиновых переменных двух парамагнитных ионов. В качестве примера приведены тензорные операторы диполь-дипольных и анизотропных обменных взаимодействий. Сравнение с экспериментом проведено для иона  $\text{Na}^{3+}$  в монокристалле этилсульфата лантана.

Резюме авторов

**5Б342. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса изменения валентности активатора при возбуждении фосфора  $\text{SrS-Eu}$ ,  $\text{Sm}$ .** Дубинин В. Г., Трапезникова З. А. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 3, 360—364. — Для фосфора  $\text{SrS}$  ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ) обнаружено уменьшение парамагнитного поглощения  $\text{Eu}^{2+}$  при фотовозбуждении фосфора в полосе поглощения  $\text{Eu}^{2+}$ . Сделан вывод, что при возбуждении фосфора  $\text{SrS}(\text{Eu}, \text{Sm})$  происходит ионизация активатора ( $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ).

Резюме авторов

**5Б343. Электронный спиновый резонанс иона  $\text{Mn}^{2+}$  в ионных кристаллах.** Kondo Jun. Electron spin resonance of  $\text{Mn}^{2+}$  ion in ionic crystals. «Progr. Theoret. Phys.», 1960, 23, № 1, 106—114 (англ.). — Теоретически вычислены постоянные тонкой структуры иона  $\text{Mn}^{2+}$  в почти октаэдрич. окружении из 6 отрицательных ионов с применением модели перекрытия и ковалентной модели. Из знаков  $D$  и  $E$ , определенных экспериментально (РЖХим, 1957, № 14, 47106, 1960, № 3, 8091), видно, что в случае  $\text{Mn}^{2+}$  в хлоридах щел. металлов преобладает ковалентность, тогда как в случае  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{ZnF}_2$  преобладает эффект перекрытия. Сопоставление результатов расчетов для иона  $\text{Fe}^{3+}$ , находящегося в гексагон. окружении в  $\text{BaFe}_2\text{O}_6$ , с эксперим. данными (РЖХим, 1960, № 3, 8080) показало,

что в этом случае должен преобладать ковалентный эффект.

А. Леушин

**5Б344. К теории спин-решеточной релаксации парамагнитных ионов в комплексах  $\text{XY}_6$ .** Кочелав Б. И. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 7, 1423—1427. — Теоретически рассмотрен процесс парамагнитной спин-решеточной релаксации в кристаллах, у которых парамагнитные ионы окружены октаэдрич. комплексами диамагнитных частиц. Получены ф-лы для вероятности релаксационных переходов электронных спинов; показано, что время спин-решеточной релаксации существенно зависит не только от свойств октаэдрич. комплекса, но и от свойств его окружения. Проведено сравнение с экспериментом.

Резюме автора

**5Б345. Влияние политипизма на электронный парамагнитный резонанс в  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  и другие спектроскопические выводы.** Artman J. O., Murphy J. C., Kohn J. A., Townes W. D. Effects of polytypism on the electron paramagnetic resonance of  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  and other spectroscopic implications. «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 12, 607—609 (англ.). — В спектрах электронного парамагнитного резонанса ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , входящих в качестве примеси в  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  (I), обнаруживаются дополнительные расщепления; в результате этого каждая линия  $\Delta M = \pm 1$  расщепляется по меньшей мере на 4 компонента. Выяснено, что эти дополнительные расщепления связаны с политипизмом монокристалла I: в оптически однородном кристалле существуют области с элементарными ячейками различной структуры. Политипизм кристалла I исследован также рентгенографически. Кристалл состоит из ромбич. областей с 4 молекулами в ячейке (ф. гр.  $Pnca$ ,  $a$   $13,31 \pm 0,04$ ,  $b$   $10,37 \pm 0,02$ ,  $c$   $8,37 \pm 0,01$ ,  $\beta$   $90^\circ$ ) и из монокл. областей с 2 молекулами в ячейке (ф. гр.  $P2_1/c$ ,  $a$   $7,00 \pm 0,02$ ,  $b$   $10,38 \pm 0,01$ ,  $c$   $8,37 \pm 0,02$ ,  $\beta$   $107^\circ 19'$   $\pm 3$ ). Указано, что политипизм обнаружен также при наблюдении ядерного резонанса  $\text{Co}^{59}$  и может проявиться в оптич. спектрах. Политипизм может устоять интерпретацию данных по магнитной восприимчивости I.

К. Валиев

**5Б346. Парамагнитный резонанс в квазимонокристалле  $\text{CrCl}_3$ .** Егоров Г. А., Яблоков Ю. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 2, 265—266 (рез. англ.). — На частоте  $36 \cdot 10^8$   $\text{Mc}$  при комнатной т-ре изучен парамагнитный резонанс в квазимонокристалле  $\text{CrCl}_3$ . Обнаружена анизотропия  $g$ -фактора ( $g_{\perp} = 1,989 \pm 0,001$ ,  $g_{\parallel} = 1,984 \pm 0,001$ ), которая сопровождается изменением ширины линии поглощения ( $\Delta H_{\perp} = 98 \pm 2$ ,  $\Delta H_{\parallel} = 140 \pm 5$  э). Резюме авторов

**5Б347. Электронный спиновый резонанс в висмуте и сурьме.** Smith G. E., Galt J. K., Merritt F. R. Electron spin resonance in bismuth and antimony. «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 6, 276—278 (англ.). — Сообщается о наблюдении спинового резонанса в висмуте и сурьме на 72  $\text{Mc}$  при  $1,3^\circ$  К. Спиновые резонансы, как предполагается, обнаружены в висмуте в поле  $H = 2,1$  кэс, параллельном оси 3-го порядка, и в линейно-поляризованном микроволновом поле, перпендикулярном  $H$ ; в сурьме — при  $H = 2,28$  кэс в циклически поляризованном микроволновом поле. А. Леушин

**5Б348. Исследование спектра электронного парамагнитного резонанса  $\text{V}^{3+}$  в корунде.** Зверев Г. М., Прохоров А. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 38, № 2, 449—454 (рез. англ.). — Проведены более детальные исследования обнаруженного ранее авторами (РЖХим, 1959, № 5, 14445) спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) иона  $\text{V}^{3+}$  в монокристаллах корунда. Описана схема уровней  $\text{V}^{3+}$  в кристаллич. поле. Наблюдаемый спектр  $\text{V}^{3+}$  относится к переходам между спиновыми уровнями нижнего орбитального синглета. Измерения спектра проводились на образцах, содержащих 0,13% V, в диапазоне частот 9000—39 000  $\text{Mc}$  при т-рах жидкого гелия. На-

блюдалась одна линия, состоящая из восьми компонент сверхтонкой структуры. При 290 и 77° К ЭПР не обнаружен вследствие короткого времени спин-решеточной релаксации. Спектр  $V^{3+}$  интерпретирован с помощью обычного спинового гамильтониана. Определены константы этого гамильтониана:  $g_{\parallel} = 1,915 \pm 0,002$ ,  $|A| = (0,959 \pm 0,005) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = (7,0 \pm 0,3) \text{ см}^{-1}$ ,  $|E| < 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Для определения  $D$  использована зависимость интенсивности линий от температуры в интервале 1,6—4,2° К. Исследование зависимости интенсивности линий от ориентации кристалла относительно внешнего постоянного магнитного поля и ВЧ-поля в резонаторе привело авторов к выводу о присутствии в гамильтониане члена  $E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ , а не члена  $\Delta \hat{S}_x^2$ , как предполагалось авторами ранее (см. ссылку выше). Приведены вычисленные с помощью теории возмущений уровни энергии  $V^{3+}$  а также волновые функции и вычисленные по ним матричные элементы операторов  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$ . Наблюдаемая линия принадлежит переходу  $|\Delta M| = 2$ . Ширина компоненты сверхтонкой структуры составляет 24 э при параллельной ориентации тригона. оси кристалла по отношению к внешнему магнитному полю и увеличивается в других ориентациях. Сверхтонкая структура также анизотропна. А. Маненков

**5Б349. О влиянии внутреннего электрического поля в непроводящих парамагнитных монокристаллах на двухчастичные спин-спиновые взаимодействия.** Колоскова Н. Г., Копвиллем У. Х. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 7, 1368—1378.—С учетом коэф. спин-спинового гамильтониана диполь-дипольных и анизотропных обменных взаимодействий между ионами с анизотропным  $g$ -фактором и эффективным электронным спином  $1/2$  рассчитаны 2-й и 4-й моменты кривой распределения недиагональных матричных элементов оператора спин-спиновых взаимодействий. Результаты использованы для исследования формы линии парамагнитного резонанса и свободной магнитной индукции. Оценен порядок времени спин-спиновой парамагнитной релаксации. Конкретные расчеты проведены для этилсульфатов и двойных нитратов редкоземельных ионов. Резюме авторов

**5Б350. О запрещенном парамагнитном резонансе.** Буишвили Л. Л., Хуцишвили Г. Р. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 8, 1685—1688.—Вычислены энергии и вероятности переходов запрещенного парамагнитного резонанса в парамагнитных солях и полупроводниках с донорной или акцепторной примесью. Резюме авторов

**5Б351. К теории перекрестной релаксации в магнитно-разбавленных кристаллах.** Копвиллем У. Х. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 8, 1829—1834.—С учетом одно- и двухчастичных спин-спиновых взаимодействий произвольного вида получены ф-лы для вычисления вероятности переходов, обуславливающих перекрестную релаксацию. Оценивается порядок величины времени перекрестной парамагнитной релаксации в корунде, содержащем ионы  $Cr^{3+}$ . Резюме автора

**5Б352. Квадрупольные эффекты в ядерном магнитном резонансе в смешанных кристаллах  $NaNO_3-AgNO_3$ .** Корнфельд М. И., Леманов В. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 1, 53—56 (рез. англ.).—Изучалась интенсивность спутников в смешанных кристаллах  $NaNO_3-AgNO_3$  как функция содержания  $AgNO_3$ . Показана применимость модели крит. сферы и определен ее радиус, равный 13 А. Резюме авторов

**5Б353. Квадрупольные эффекты второго порядка в натриевой селитре.** Леманов В. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 2, 260—261 (рез. англ.).—В монокристаллах натриевой селитры наблюдается смещение центральной линии ядерного магнитного резонанса  $Na^{23}$ , вызванное эффектами 2-го порядка. Знак и ве-

личина смещения совпадают с теоретическими значениями.

**5Б354. Изучение поперечной релаксации в алмазе.** Sorokin P. P., Lasher G. J., Gelles I. L. Cross relaxation studies in diamond. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 939—945 (англ.)

**5Б355. Неприводимые представления магнитных групп и учет магнитной симметрии.** Инденбом В. Л. «Кристаллография», 1960, 5, № 4, 513—516 (рез. англ.)

**5Б356. Доклады на пятом Симпозиуме по магнетизму и магнитным материалам (16—19 ноября 1959 г., Детройт, США).** Proceedings of the fifth Symposium on Magnetism and Magnetic Materials. (Nov. 16th—19th, 1959, Detroit, Mich.). «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 5, Suppl., 1—419 (англ.)

**5Б357. Направления преимущественного роста металлических кристаллов из расплава.** Если В. О. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 10, № 2, 233—239.—На основе представлений об анизотропии скорости роста различных кристаллографич. граней кристалла сделана попытка объяснить экспериментально обнаруженные преимущественные направления роста в очень чистых металлах. Рассчитана вероятность появления двумерных зародышей на гранях (111) и (100) для гранецентр. куб. решетки свинца как функция переохлаждения. Показано, что для металлов наиболее плотноупакованные плоскости в решетке любого типа обладают максим. относительной скоростью роста в сильно переохлажд. расплавах и минимальной — в условиях, близких к равновесию, в силу чего они однозначно определяют в чистых металлах как кристаллографич. ориентацию дендритов, так и равновесную форму огранки. Резюме автора

**5Б358. Влияние чистоты исходного олова на направление его преимущественного роста.** Если В. О., Кралина А. А. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 9, № 2, 305—307.—Исследована кристаллизация Sn двух марок: 99,95%-ного и высокой чистоты (99,998%). Кристаллизация проводилась в условиях однонаправленного затвердевания со скоростью перемещения фронта кристаллизации 30 мм/мин. Кристаллографич. ориентация кристаллитов в столбчатой зоне слитков определялась рентгенографически. На образцах из менее чистого Sn кристаллиты имеют ярко выраженную предпочтительную ориентацию (110). В Sn высокой чистоты обнаружен набор ориентировок кристаллитов вдоль одной из сторон стереографич. треугольника от оси (110) до оси (100). Полагают, что для Sn очень высокой чистоты преимущественным направлением кристаллитов в отливке будет ориентация огранки равновесной формы роста (100). Результаты объяснены эффектом примеси на направление наибольшей скорости роста. А. Кралина

**5Б359. Пластинчатый характер роста и субструктура олова различной степени чистоты.** Если В. О., Кралина А. А. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 9, № 2, 307—310.—Показано, что в случае чистого тетрагона.  $\beta$ -Sn имеет место пластинчатый механизм роста и что направления наибольшей скорости роста лежат в плоскостях {100} и {010}. В условиях быстрого переохлажденного рост происходит путем зарождения в нескольких местах двумерных зародышей. В случае отсутствия примеси перед фронтом растущего кристалла пластинчатые слои разрастаются беспрепятственно до смыкания друг с другом, не образуя границ субструктуры (СС). При наличии в олове примеси (~0,05%) в расплаве, перед фронтом кристаллизации, происходит перераспределение примеси с накоплением ее у краев пластинчатых слоев. В результате этого образуется сотовая СС. При достаточно малом содержании примеси (~0,002%) в условиях незначительной величины конституционального переохлаждения развивается ленточная СС. Направление границ ленточ-



ной СС совпадает с направлением (001) наибольших сил связи. Дано объяснение возникновения ленточной СС.

**5Б360.** Выращивание монокристаллов германия с малой плотностью дислокаций. Hrubý Arnosta. Příprava monokrystalů germania s malou hustotou dislokací. «Českosl. časop. fys.», 1960, A10, № 3, 225—229 (чешск.; рез. русск., англ.)

**5Б361.** Рост кристаллов железа и сплава железо — никель, электроосажденных на монокристалл меди. Fukuda Seiji, «Оё будзурі, J. Appl. Phys., Japan», 1960, 28, № 8, 466—472 (японск.; рез. англ.).—Электронографически изучено эпитаксич. нарастание электроосажденных Fe и сплавов Fe—Ni на электролитически травленных гранях (111), (100), (110) и (311) монокристалла Cu. Сплавы получали из смеси р-ров сульфатов Fe и Ni; их составы варьировались путем изменения состава смеси. Показано, что при толщине осадка Fe 4000—5000 Å наблюдается ориентировка [111] Fe, перпендикулярная поверхности Cu. Образование осадка происходит так, что плоскости (или направления) с наиболее плотной упаковкой атомов располагаются параллельно соответствующим плоскостям (или направлениям) Cu. На (110) Cu плоскость (211) Fe располагается под некоторым углом, величина которого зависит от условий осаждения. В процессе электроосаждения часто наблюдается образование  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При составе р-ра 0,75 моль/л сульфата Ni и 0,25 моль/л сульфата Fe происходит образование  $\gamma$ -фазы. При составе р-ра 0,25 моль/л сульфата Ni и 0,75 моль/л сульфата Fe происходит образование  $\alpha$ -фазы, а  $\gamma$ -фаза образуется только при больших значениях pH и высокой т-ре ванны. Ориентировки осадков  $\alpha$ -фазы такие же, как в случае Fe.

А. Бабад-Захряпин

**5Б362.** Рост кристаллов InSb в полярном направлении (111). Gatos H. C., Moody P. L., Lavine M. C. Growth of InSb crystals in the (111) polar direction. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 4, 212—213 (англ.).—Рассматривается вопрос о связи между кристаллография, полярностью направления (111) и степенью совершенства кристаллов InSb, выращенных в этом направлении по методу Чохральского. В соответствии с существующими представлениями рассматривается атомная модель поверхностей (111) InSb, оканчивающихся атомами In (A) и атомами Sb (B); даны схемы соответствующих электронных конфигураций, возникающих в процессе последующего роста. Модель не касается физ. сути механизма роста кристалла, но дает качеств. объяснение причин возникновения двойников или мозаичных образований на А-поверхностях зародыша и развития монокристалла на зародыше, ограниченном В-поверхностями.

Н. Глики

**5Б363.** Метод выращивания однородных монокристаллов легированных полупроводниковых материалов, твердых растворов и интерметаллических соединений определенного состава, задаваемого составом расплава. Айрапетянц С. В., Шмелев Г. И. «Физ. твердого тела», 1960, 2, № 4, 747—755.—Описан метод получения монокристаллов полупроводниковых материалов с равномерным распределением примесей. Метод основан на применении фасонного кварцевого подложка с пиллярным отверстием. Через это отверстие расплав попадает в расположенную в верхней части подложка лунку, из которой производится вытягивание монокристалла по методу Чохральского. Состав расплава в лунке остается постоянным. Вариации формы лунки позволяют получить монокристаллы с различной формой сечения. Авторы считают, что метод особенно эффективен при получении однородных монокристаллов, легированных одновременно несколькими примесями, когда неизвестны их эффективные коэф. отнесения и отсутствуют данные по равновесным диаграммам состояния, а также при выращивании монокристаллов

твердых р-ров или интерметаллич. соединений со смешанной стехиометрией.

П. Зорский

**5Б364.** Рост и термическая обработка монокристаллов сульфида цинка. Krehmeller A. Growth and heat treatment of zinc sulfide single crystals. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 5, 422—427 (англ.).—Описаны опыты по получению монокристаллов ZnS с контролируемым хим. составом и кристаллич. структурой. Кристаллы выращивались из газовой фазы путем сублимации. Наблюдалась корреляция между падением скорости роста кристаллов и увеличением их чистоты. Отмечается заметное влияние материала кристаллизационной трубы на состав и свойства получающихся кристаллов. Очистка кристаллов от примесей (напр., Cu) проводилась путем термич. обработки, способствующей диффузии примеси из кристалла в окружающий его порошок чистого ZnS; при этом исчезает буроватая окраска, увеличиваются прозрачность и электрич. сопротивление, кристаллы становятся фото- и электролюминесцентными. 5—10-часовая выдержка кристаллов при 900° приводит к упорядочению их кристаллич. структуры.

Н. Глики

**5Б365.** Рост кристаллов CdS в вертикальной печи. Fujisaki Haruo. «Оё будзурі, J. Appl. Phys., Japan», 1960, 29, № 4, 226—233 (японск.; рез. англ.).—Получены 2 типа кристаллов, выращенных возникновением в вертикальной печи при 1150—1180°. Кристаллы типа А растут при небольшом пересыщении и обнаруживают грани {0001}, {1010} и {1120}; на гранях наблюдаются ступеньки высотой 200—1000 Å. Кристаллы типа В, растущие при высоком пересыщении, имеют поликристаллич. мозаичную структуру и образованы монокристаллами весом до 10 г.

П. Зорский

**5Б366.** Изучение кристаллов сульфида кадмия, выращенных из паровой фазы в токе аргона. Woods J. Study of cadmium sulphide crystals grown from the vapour phase in a stream of argon. «Brit. J. Appl. Phys.», 1959, 10, № 12, 529—533 (англ.).—Приведены данные микроскопич. изучения фигур роста на кристаллах CdS, проведенного с целью выяснения механизма роста и растворения кристаллов CdS, растущих из пара. Кристаллы получались в результате взаимодействия пара Cd, содержащегося в струе аргона, и H<sub>2</sub>S при 1050—1200° и последующей конденсации пара CdS на стенках кварцевой трубки при 900°. Отмечается многообразие форм получающихся кристаллов, их связь с величиной давления пара Cd, т-рой роста и наличием примесей, а также аналогия их температурной зависимости с температурной зависимостью габитусов кристаллов льда. В отраженном свете изучены спирали и другие фигуры роста; отмечается их различие на гранях (0001) и (0001). По наблюдениям в проходящем свете приводятся данные о форме включений и их содержимом.

Н. Глики

**5Б367.** Рост нитевидных кристаллов сульфида серебра. Drott J. Growth of silver sulphide whiskers. «Acta metallurg.», 1960, 8, № 1, 19—22 (англ.; рез. франц., нем.).—Нитевидные кристаллы Ag<sub>2</sub>S получены в спец. условиях в результате р-ции Ag с H<sub>2</sub>S при комнатной т-ре. Электронографически и электронномикроскопически установлено, что нити представляют собой  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S и растут от вершин в направлении [111]. Наблюдались разветвленные нити, а также изогнутые нити, для которых рассчитанное упругое напряжение составляет 1,3%. Отмечается, что нитевидные кристаллы растут на подложках, обладающих значительно менее совершенной структурой, чем они сами.

Н. Глики

**5Б368.** Вопросы искусственного производства монокристаллов окислов металлов. Накадазumi Дзёсю. «Гидзюцу», 1960, № 25, 14—18 (японск.)

**5Б369.** Получение больших монокристалльных участков окиси меди. Toth Robert S., Kilkson Rein, Trivich Dan. Preparation of large area sing-

lecrystal cuprous oxide. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 6, 1117—1121 (англ.).—Описан метод получения монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$  площадью 6,25  $\text{см}^2$  и более (в отдельных случаях до 18,8  $\text{см}^2$ ) и толщиной от 0,025 до 0,15  $\text{см}$ . Медная пластина ( $2,2 \times 15 \text{ см}$ ) помещается в печь и при  $1020\text{--}1040^\circ$  подвергается окислению в воздухе; затем пластина образованного поликристаллического  $\text{Cu}_2\text{O}$  подвергается вторичной рекристаллизации — отжигается при повышенной т-ре ( $1085\text{--}1130^\circ$ ) в течение 5—150 час., а затем быстро вынимается из печи, подвергаясь закалке (10 сек.). Установлено, что т-ра окисления не влияет на конечную величину зерен, т-ра отжига должна быть тем ниже, чем больше толщина исходной пластины, а продолжительность отжига должна быть при этом увеличена. Лауэграммы образованных свидетельствуют об отсутствии заметных напряжений; плоскости образцов совпадают с (211) или (311). Измерениями сопротивления обнаружено изменение его величины по толщине образца. Н. Глики

5Б370. Продольный рост и кристаллографическая ориентация иголок окиси меди. Höhling Hans Jürgen, Pfefferkorn Gerhard, Vahl Johanna. Längenwachstum und kristallographische Orientierung von Kupferoxydnadeln. «Freiberger Forschungsh.», 1959, В, № 37, 132—139 (нем.).

5Б371. Рост монокристаллов неконгруэнтно плавящегося Y—Fe-граната в процессе плавления в пламени. Rudness R. G., Kehler R. W. Growth of single crystals of incongruently melting yttrium iron garnet by flame fusion process. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 1, 17—22 (англ.).

5Б372. Рост кристаллов антрацена. Shewood J. N., Thomson S. J. Growth of single crystals of anthracene. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 7, 242—245 (англ.).—Исследовано влияние ряда факторов при выращивании кристаллов антрацена. Кристаллизация велась в стеклянном сосуде, находящемся внутри вертикальной стеклянной печи и перемещающемся сверху вниз, из зоны, нагретой выше т-ры кристаллизации ( $217^\circ$ ), в зоне холодную зону. Подробно изучено влияние формы сосуда на степень монокристаллическости получаемых образцов. Сосуд спец. конструкции с внутренней трубкой позволил получить монокристаллы были длиной 4 и диам. 2,5  $\text{см}$ ; кристаллы характеризуются прекрасной голубой флуоресценцией. Установлено, что плоскость спайности (001) ориентируется в сосуде вертикально или горизонтально в зависимости от степени отклонения от вертикали затравочного капилляра в сосуде. Приводятся оптимальные значения температурного градиента в печи; средняя скорость перемещения сосуда в печи 0,5—1  $\text{мм/час}$ . Н. Глики

5Б373. Кристаллы, полученные в результате девирификации Na—Ca—Mg-стекала, содержащего окис свинца. Kishi Toru. «Тошиба рэбю. Toshiba Rev.», 1960, 15, № 5, 537—541 (японск.; рез. англ.).

5Б374. Топография и фигуры травления синтетического кварца. Augustine F., Hale D. R. Topography and etch patterns of synthetic quartz. «J. Phys. and Chem. Solid». 1960, 13, № 3-4, 344—346 (англ.).

5Б375. Некоторые наблюдения линий скольжения на деформированных нитевидных кристаллах. Charlesley P. Some observations of slip lines on deformed copper whiskers «Acta metallurg.», 1960, 8, № 6, 353—355 (англ.; рез. франц., нем.).

5Б376. Поясное наблюдение границ антифазных доменов в сверхструктуре  $\text{AuCu}_3$ . Marcinkowski M. J., Fisher R. M. Direct observation of antiphase domain boundaries in the  $\text{AuCu}_3$  superlattice. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 9, 1687 (англ.).

5Б377. Соотношения между кристаллографической ориентацией и прочностью для синтетического корунда. Fesio Hermann. Beziehungen zwischen der kristallographischen Orientierung und der Festigkeit beim synthetischen Korund. «Freiberger Forschungsh.»,

1959, В, № 37, 52—58 (нем.).—С помощью фигур травления исследована кристаллография, ориентация в корундовых булках и установлена ее связь с их свойствами. В фигурах травления булек из синтетич. корунда выявляются следы граней призмы II рода (1120). Последние являются плоскостями наименьшего сцепления, чем объясняется легкая делимость по этим граням. Рассмотрено влияние кристаллографич. ориентации на прочность на примере опорных камней в электрич. счетчиках, изготовляемых из синтетич. корунда. Эти камни делаются в форме цилиндров. Лучшую прочность имеют те из них, у которых оптич. ось перпендикулярна продольной оси цилиндрика; наименее прочны камни, у которых оптич. ось параллельна этой оси. Малая прочность их объясняется тем, что в этом случае давление оси счетчика деформирует камень в направлении наименьшего сцепления. Это согласуется с толкованием граней призмы II рода как граней наименьшего сцепления.

Р. Шибанза  
5Б378. Минералогия некоторых коммерческих вермикулитов. Midgley H. G., Midgley C. M. The mineralogy of some commercial vermiculites. «Clay Minerals Bull.», 1960, 4, № 23, 142—150 (англ.).

5Б379. Структурные дефекты в плавленом и кристаллическом кварце. Levengood W. C. Structural defects in fused and crystalline silica. «Nature (Engl.)», 1959, 184, № 4697, Suppl. № 19, 1476—1477 (англ.).

5Б380. Влияние полярности интерметаллических соединений III—V групп на их способность к травлению. Faust J. W., Jr., Sagar A. Effect of the polarity of the III—V intermetallic compounds on etching. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 2, 331—333 (англ.).

5Б381. К вопросу о графитообразовании. Дигонский В. В., Крылов В. Н. «Ж. прикл. химия», 1960, 33, № 3, 723—729.—Предложено рассматривать термич. разложение различных углеводородов как процесс из глубокой полимеризации в «бензолные сетки». Указаны некоторые возможные пути этих превращений. Процесс образования кристаллов графита рассматривается как ассоциация индивидуальных графитовых сеток, являющихся за счет ненасыщ. связей у непериферийных атомов С многовалентными радикалами, в трехмерный порядок. Предложена эмпирич. ф-ла для определения диаметров углеродных сеток по известному отношению С:Н, справедливая для случая, когда кристаллиты графита имеют форму дисков с соотношением диаметра и высоты порядка 3. Л. Разумов

5Б382. Восстановление графита с помощью этилендиамина лития. Raymond Raphael, Reggel Leslie, Steiner Waldo A., Ergun Sabri, Wedder Irving. Reduction of graphite by lithium-ethylenediamine. «Nature (Engl.)», 1960, 185, № 4710, 379—380 (англ.).—Поскольку невозможно гидрогенизировать графиты каталитически при высоких т-рах и давлении, сделана попытка гидрогенизовать один из графитов (обеззоленный мадагаскарский чешуйчатый графит) воздействием этилендиамина Li при нормальном давлении и т-ре  $115^\circ$ . Обнаружено, что при этом присоединяется 19,7 атома Н на 100 атомов С (по сравнению с 44,8 атома Н для высокометаморфизованных битуминозных углей и 16,9 атома Н для антрацита). Появление на рентгенограммах обработанных образцов дифракционной полосы для периода 4,8 А, не исчезающей при обеззолировании, также указывает на присутствие в графите гидрогенизованных слоев.

Л. Разумов

См. также: Рентгенографич. исследования 2Б81, 5Г19, 5Г35, 5С40. Фазовые превращения, полиморфизм 5Б506. Кристаллохимия 5Б8. 5Г22. Приборы и оборудование 5Е20, 5Е22—5Е25. Новый ванадиевый минерал-русаковит 5Г20.

## ГАЗЫ. ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Редактор А. Б. Алмазов

5Б383. Зависимость молярной рефракции полярных газов от давления. Blythe A. R., Lambert J. D., Petter P. J., Spoel H. The pressure dependence of refractivity of polar gases. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A 223, № 1282, 427—433 (англ.).— Молярная рефракция газа представлена в форме, аналогичной вириальному разложению:  $R_M = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \cdot V = = R_0 (1 + \beta_R / V + \gamma_R / V^2 + \dots)$ , где  $n$  — показатель преломления,  $\beta_R$ ,  $\gamma_R$  — коэф., описывающие зависимость  $R_M$  от давления (плотности),  $V$  — мол. объем. Экспериментально получены следующие значения  $R_0$  (в мл/моль, первые числа) и  $\beta_R$  (мл/моль, вторые числа; в скобках — соответствующие т-ры в °C): четыреххлористый углерод  $7,225 \pm 0,007$ ; — 2 (25); метилхлорид  $6,640 \pm 0,007$ ; + 1 (25); метилхлорид  $11,510 \pm 0,006$ ; — 2 (22); аммиак  $5,561 \pm 0,006$ ; — 22 (25); двуокись серы  $9,888 \pm 0,006$ ; — 9 (25). Результаты обсуждаются в рамках представлений о влиянии двух факторов, анизотропии и сверхполяризуемости (РЖХим, 1957, № 2, 3643), на отклонение рефракции от ее поведения в идеально-газовом состоянии. Первые коэф., описывающие зависимость дипольного момента молекулы от напряженности поля, для исследованных в-в табулированы.

Б. Егоров

5Б384. Аналитическое определение вторых вириальных коэффициентов из данных по сжимаемости при промежуточных давлениях. Zaki W. N., Heichelheim H. R., Kobe K. A., McKetta J. J. An analytical method of determining second virial coefficients from intermediate pressure compressibility data. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 3, 343—347 (англ.).— Указывается, что график, определение второго вириального коэф.  $B'$  из эксперим. зависимости величин  $Z = PV/RT$  от давления  $P$  при постоянной т-ре  $T$  является весьма неточным, особенно при низких  $P$ . Авторы используют аналитич. метод, сравнивая ряд  $Z = A_0 + A_1 P + A_2 P^2 + \dots$  с эксперим. данным методом наименьших квадратов, и определяют  $B' = A_1 RT$ . Вычисления проделаны для 2-метилбутана. Использовано 8 изотерм в интервале 50—200° с давлениями от нуля до конденсации (для докритич. изотерм) или до критич. области (для надкритич. изотерм). Найденная зависимость  $B'$  от т-ры аппроксимируется ф-лой  $B' = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3$ , справедливой при  $0^\circ \leq t \leq 200^\circ$  C. Значения коэф.  $b_0 = 1,3900977$ ,  $b_1 = 1,0733631 \cdot 10^{-2}$ ,  $b_2 = -3,8092474 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_3 = 4,8604950 \cdot 10^{-8}$ . При подобных расчетах получается  $A_0 \neq 1$ , что противоречит общим положениям. Это связано с наличием эксперим. ошибок. В случае систематич. ошибок достоверную точку  $Z = 1$ ,  $P = 0$  следует исключить для получения правильного результата. Предполагая случайность ошибок, следует приписать точке  $Z = 1$ ,  $P = 0$  статус  $> 1$ , такой, чтобы получить  $A_0 = 1$ . При этом получаются следующие коэффициенты:  $b_0 = -1,3902695$ ,  $b_1 = 1,0723781 \cdot 10^{-2}$ ,  $b_2 = -3,874887 \cdot 10^{-5}$  и  $b_3 = 5,2181227 \cdot 10^{-8}$ .

И. Левинсон

5Б385. Третий вириальный коэффициент и межмолекулярные силы. Bahadur J., Madan M. P. The third virial coefficient and the force between molecules. «Proc. Nat. Inst. Sci. India», 1960, A26, № 1, 65—68 (англ.).— Известные эксперим. данные по сжимаемости некоторых газов при различных т-рах используются для изучения закона взаимодействия молекул газа друг с другом в форме потенциала Леннард-Джонса  $\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ . Для конкретного вычисления параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  используется выражение для третьего вириального коэф. (Hirschfelder J. O. и др. «The molecular theory of gases and liquids», New York,

1954). Ввиду большой чувствительности третьего вириального коэф. к форме межмол. сил найденные значения  $\epsilon$  и  $\sigma$  представляются весьма надежными. Средние значения  $\epsilon/k$  (в °K, первые числа) и  $\sigma$  (в Å, вторые числа) равны: Ar 120,5; 3,419; Kr 193,7; 3,718; CO 126,3; 3,715. Приводятся сравнение настоящих результатов с результатами, полученными другими методами. Утверждается, что расхождение между теоретич. и эксперим. значениями различных равновесных характеристик системы, обнаруживаемое ранее, связано не с неправильным выбором вида энергии взаимодействия, а с неточным определением параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$ .

Ю. Гуляев

5Б386. Трехмерная модель для вычисления коэффициента Таунсенда. Stuart G. W., Gerjuoy E. Soluble three-dimensional model for Townsend's  $\alpha$ . «Phys. Rev.», 1960, 119, № 3, 892—899 (англ.).— Рассматривается модель газового разряда, в которой все поперечные сечения взаимодействия электронов с молекулами изотропны и обратно пропорциональны скорости электронов. Потери энергии при столкновении пренебрегаются. Из ур-ния Больцмана находится плотность столкновений в пространстве скоростей. Следствием ур-ния Больцмана является интегральное ур-ние, в точности совпадающее с ур-нием Пайерлса в теории переноса нейтронов, решение которого известно (Case K. M. и др. Introduction to the theory of neutron diffusion, 1953, vol. I, c. 4). Показано, что величина  $\alpha/p$  ( $\alpha$  — коэф. Таунсенда,  $p$  — давление газа) обратно пропорциональна отношению  $E/p$  ( $E$  — внешнее электр. поле). Предсказывается, что для всех реальных газов коэф. Таунсенда должен иметь минимум при некотором значении  $E/p$ . При достаточно больших значениях  $E/p$  разряд происходит с нарушением энергетич. баланса между приобретаемой при ускорении и теряемой при столкновениях энергией электронов. Результаты могут быть использованы при интерпретации эксперим. данных, касающихся высокотемпературной плазмы.

Э. Манькин

5Б387. Влияние плотности на коэффициент вязкости газов. Coremans J. M. J., Beenakker J. J. M. The influence of the density on the viscosity coefficient of gases. «Physica», 1960, 26, № 8, 653—663 (англ.).— Используя свои и литературные данные, авторы формулируют закон соответственных состояний в виде зависимости коэф. вязкости от плотности для различных газов. Обработанные результаты подробно представлены графически и табулированы. Считается, что для приведения лучше использовать мол. параметры. Проверка полученной зависимости для изотерм Ne, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в области приведенных т-р 25—1,7 дала отклонения от эксперим. значений, не превышающие 3%. Авторы считают, что ф-ла пригодна для вычисления вязкости для не слишком сложных молекул в области средних плотностей и не очень низких т-р. Дается полуэмпирич. способ расширения применимости ф-лы Энскога с учетом температурной зависимости вязкости. Это достигается введением зависимости диаметра твердой сферы от т-ры.

Ю. Поляков

5Б388. Уточнение приведенной плотности двуокиси углерода. Kennedy John T., Thodos George. Reduced density correlation for carbon dioxide. Gaseous and liquid states. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 3, 293—297 (англ.).— Во вступительной обзорной части обосновывается необходимость получения значений плотности CO<sub>2</sub> для газообразного и жидкого состояний. Используя свои и литературные данные, авторы экстраполируют значения приведенной плотности для более широкой области приведенных давлений и т-р. На диаграммах представлены значения приведенных плотностей для приведенных т-р до 20 и давлений до 50. Получено ур-ние  $\lg P_R = 4,2397 - 4,4229 / T_R - 5,3795 \lg T_R + 0,1832 P_R / T_R^2$ , где  $T_R$  —



приведенная т-ра, а  $P_R$  — приведенное давление. Точность ур-ния проверена по данным других авторов (Meyers C. H., Van Dusen M. S. «J. Research Natl. Bur. Standards», 1933, 10, 381). Разница не превышает 0,18%. Ввиду малости дипольного момента  $\text{CO}_2$  авторы считают, что его можно рассматривать как неполярное соединение. Поэтому считается, что диаграмма  $P-V-T$  двуокиси углерода применима к неполярным в-вам, имеющим критич. сжимаемость, близкую к значению его для  $\text{CO}_2$ . Проверка на ряде в-в подте ждаст это предположение.

Ю. Поляков  
5Б388. Вязкость перегретого пара до 270°. Kestin J., Wang H. E. The viscosity of superheated steam up to 270° C. «Physica», 1960, 26, № 8, 575—584 (англ.). — Методом колеблющегося диска измерена вязкость перегретого пара в области давлений от атмосферного до давления насыщения вдоль изотерм 136, 168, 198 и 234°. Для измерений использована в основном аппаратура, уже ранее применявшаяся при экспериментах с гелием (РЖХим, 1960, № 5, 16842). Точность измерений не ниже 0,5%. Результаты работы в сочетании с хорошо согласующимися данными другого автора (Mozynski J. R., Rh. D. thesis, London, 1958) использованы для экстраполяции до 270°. Получено, что вязкость убывает с увеличением давления. Наблюдается аномалия в поведении величины  $(\partial\mu/\partial p)_T < 0$  (где  $\mu$  — вязкость перегретого пара,  $T$  — т-ра,  $p$  — давление); эта величина уменьшается по абс. величине при увеличении т-ры и становится равной нулю при 270°.

Ю. Поляков  
5Б390. Дисперсия звука в этане и 1,1-дифторэтано. Valley L. M., Legvold S. M. Sound dispersion in ethane and 1,1-difluoroethane. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 627—629 (англ.). — Приводятся эксперим. данные, подтверждающие наличие двух дисперсионных областей в этане с временами релаксации  $1,39 \cdot 10^{-3}$  и  $1,24 \cdot 10^{-9}$  сек. и указывающие на наличие дисперсии в 1,1-дифторэтано. Время релаксации  $3,37 \cdot 10^{-9}$  сек. Сопоставляются различные методы построения дисперсионных кривых, и указывается, что наличие второй области дисперсии при более высоких частотах влияет на первую область дисперсии, уменьшая величину скорости звука.

Б. Кудрявцев  
5Б391. Уравнение состояния для воды. Суворов Н. П. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 1938—1946 (рез. англ.). — На основе ур-ния состояния для жидкости, полученного К. А. Путиловым (Гос. океанограф. институт. Доклады № 131, Гидрометеонадат, 1947 г.), вводится ур-ние состояния для воды, которое в пределах от 0° до критич. т-ры и в интервале давлений от 1 до 300 кг/см имеет следующий вид:  $p + A/v^{1,46} = RT/v - B/v^4$ , где  $p$  — давление,  $v$  — объем. Для температурной зависимости коэф.  $A$  и  $B$  приведены полуэмпирич. ф-лы. Ур-ние состояния для воды расширяемо до давл.  $\sim 12000$  кг/см<sup>2</sup>. Полученное ур-ние позволяет описать следующие аномалии воды: максимум плотности при 4°, смещение этого максимума в сторону низких т-р при возрастании давления, изменение знаков и коэф. расширения воды по давлению и коэф. сжимаемости по т-ре около 40°.

Э. Маныкин  
5Б392. Статистическая механика процессов переноса в жидкостях. McLennan James A., Jr. Statistical mechanics of transport in fluids. «Phys. Fluids», 1960, 3, № 4, 493—502 (англ.). — Статистический оператор для жидкости находится из решения ур-ния Лиувилля с явным учетом внешних неконсервативных сил. Последние, понимаемые в обобщенном смысле, описывают взаимодействие системы с средой (теплообмен, обмен частицами, механич. работа и др.) и являются причиной отклонения системы от равновесия (РЖХим, 1960, № 16, 64490). Статистич. оператор получается в виде произведения двух множителей, один из которых характеризует локальное равновесие в системе, а другой описывает необратимые процессы. Для

состояний вблизи равновесия статистич. оператор линейно зависит от термодинамич. параметров, характеризующих отклонение от равновесия. При выводе ур-ний переноса используются значения потоков термодинамич. величин, усредненные по неравновесному ансамблю Гиббса. Ур-ния переноса оказываются, вообще говоря, нелокальными в пространстве и времени, что выражается в зависимости соответствующих коэф. переноса от частоты внешнего воздействия. Ввиду сложности полученных ур-ний, в качестве приближенного метода используется разложение по степени волнового числа. При этом первое приближение дает обычные локальные ур-ния переноса. Результаты могут быть использованы в теории распространения звука.

Ю. Гуляев

5Б393. Функции радиального распределения, полученные из интегрального уравнения Борна — Грина. Broyles A. A. Radial distribution functions from the Born — Green integral equation. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 456—458 (англ.). — Проведено сопоставление функций радиального распределения для классич. одноатомной жидкости, полученных путем решения интегрального ур-ния Борна — Грина и методом Монте-Карло (РЖХим, 1958, № 8, 24041). В качестве потенциала взаимодействия взят потенциал Леннарда-Джонса. Кривые, полученные различными методами, имеют одинаковый характер. При умножении аргумента в графике решения ур-ния Борна — Грина на постоянный множитель кривые обнаруживают хорошее согласие в области справа от главного максимума. В окрестности первого максимума и слева от него графики идут параллельно друг другу при значительно худшем согласовании численных значений функций. А. Ленна

5Б394. Радиальная функция распределения атомов в жидкости. Евсеев А. М. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 8, 1847—1850 (рез. англ.). — Показана принципиальная возможность расчета радиальной функции распределения атомов в жидкости на основании явной теории. При этом исходят из интегрального ур-ния для потенциальной энергии атома в ячейке, которое при использовании предельного перехода к газу может быть решено методом преобразования Фурье. Численный расчет для ртути проводится при некоторых спец. допущениях о параметрах модели. Величины констант определены из термодинамич. данных о давлении паров ртути и из спектроскопич. данных об энергии диссоциации молекулы  $\text{Hg}_2$ . Расчетная функция по своим свойствам близка к экспериментальной, определенной по данным рефракции рентгеновских лучей.

С. Михайленко

5Б395. Атомное распределение в жидкой ртути, расплавленном серебре и золоте. Pfannenschmidt Otto. Atomverteilung in flüssigem Quecksilber, geschmolzenem Silber und Gold. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 7, 603—612 (нем.). — Проведено рентгенографич. исследование ( $\lambda\text{Mo-K}_\alpha$ , ионизационная регистрация интенсивности). Построенные обычным методом кривые радиального распределения для трех металлов обнаруживают весьма значительное сходство, что позволяет отнести Hg наряду с Ag и Au к разряду характерных одноатомных жидкостей (Dehlinger U. Theoretische Metallkunde. Berlin, 1955). Для всех трех кривых характерно: 1) практич. постоянство расстояния между тремя главными максимумами, 2) отсутствие максимумов на расстояниях, естественных для упакованных плотной упаковки (особенно, на расстоянии  $r_1\sqrt{3}$ ,  $r_1$  — кратчайшее межатомное расстояние). 3) низкие значения координационных чисел, 4) среднее кратчайшее межатомное расстояние, отклоняющееся от координационного числа 12. На основе полученных данных и в согласии с результатами недавних рентгеноструктурных и электронографич. исследований (РЖХим, 1960, № 4, 12534) предложена модель стро-

ратор лив, харак- и вывод- токов тер- ноевсесом- ются, по- и времени- циях коэф- ия. Ввиду иближен- степеня- ение дает ытаты мо- нения зву- О. Гулае- ния, полу- — Грина- y from the y.s., 1960, оставление касачт. о- ешения в- ом Монте- еные потен- ард-Джон- ми, имеют- аргумента- а постоян- шее соотн- В окрест- о графию- о худшем- А. Левин- ниях атом- ния», 1960, принципи- ния раси- егрального- в ячеек, перехода- и образовании- дитися при- ах модели- намих, дав- копиях, дав- Расчеты- рименталь- рентгенов- ияхаилею- кой груп- n schmid- ber, gesch- , 1960, 15а- графия, и- страция и- оны крив- лов общ- что позво- яду харак- U. Theo- к трех кри- расстоия- отсуствия- для рас- на рассто- асстояние). ел, 4) сре- отвечающе- полученны- ниях реп- следовани- дель стр

ния металлич. расплавов. По мнению автора, основу структуры таких расплавов образуют (короткие) цепочки из атомов металла, непрерывно распадающиеся и образующиеся вновь. Обычные представления о жидком металле как об «испорченной решетке» или «разрыхленной плотной упаковке» противоречат, как считает автор, эксперим. данным.

А. Левин  
5Б396. Зонная теория жидкостей. Makinson R. E. B., Roberts A. P. Zone theory of liquids. «Austral. J. Phys.», 1960, 13, № 2, А, 437—445 (англ.).— Методами квантовой механики рассматривается поведение электрона в поле одномерной цепочки «атомов». Мерой беспорядка (как ближнего, так и дальнего) в теории служит  $\sigma$ -величина отклонения стохастич. «параметра решетки» от стандартного значения, определяющего функцию распределения. Рассчитаны кривые, характеризующие изменение величины запретной зоны между полосами дозволённых энергетич. состояний электрона для двух значений потенциала. Показано, что при увеличении параметра, определяющего «плотное связывание», до определенных значений запретная зона совершенно исчезает;  $\sigma = 0$  соответствует упорядоченной модели (наибольшая величина запретной зоны). Моделируется установление ближнего порядка при сохранении дальнего беспорядка в цепочке.

С. Михайленко  
5Б397. Дискретные узлы в жидкости. Robinson G. Wils. Discrete sites in liquids. «Molec. Phys.», 1960, 3, № 3, 301—303 (англ.).— Линия Hg 2537 Å смещается на  $1200 \text{ см}^{-1}$  в сторону высоких энергий и расщепляется в дублет, если атом ртути находится в жидком аргоне под высоким давлением. Смещение линии объясняется образованием вокруг атома ртути ассоциации атомов аргона, расположение которых в ближнем порядке напоминает кристаллич. аргон. Атом ртути, занимая в этой ассоциации узел, обладает повышенной энергией. Наличие дублетов объяснялось ранее (РЖХим, 1960, № 24, 95385) как результат существования двух возможных конфигураций атомов аргона в ассоциации, окружающей атом ртути. Предполагается новая интерпретация дублета. Если размеры ассоциации невелики, то число узлов на ее «поверхности» сравнимо с числом внутренних узлов. Атом ртути, занимающий поверхностный узел, подвергается возмущению со стороны меньшего числа соседей, чем атом во внутреннем узле. Поэтому энергетич. состояние таких атомов ртути различны, что и приводит к наличию двух спектральных линий.

И. Левинсон  
5Б398. Изотопный эффект в вязкости дейтероглицерина и этилендейтероглицерола. Рабинович И. Б., Мурашин В. И., Жилкин Л. С. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 1973—1975 (рез. англ.).— Изучено влияние замещения водорода дейтерием в гидроксигруппах глицерина и этиленглицерола на их вязкость при 20—90°. Обнаружено значительное увеличение вязкости дейтероглицерина (на 16,5—9,0%) и этилендейтероглицерола (на 9,0—2,0%). Отмечена связь изотопного эффекта в вязкости с ассоциацией изучаемой жидкости. Большая величина этого эффекта у дейтероглицерина и этилендейтероглицерола объяснена тем, что она экспоненциально зависит от изотопной разности энергии активации вязкого течения, которая, в свою очередь, экспоненциально связана с изотопной разностью нулевой энергии колебаний, соответствующих водородной связи в этих соединениях.

В. Л.  
5Б399. Скорость ультразвука в переохлажденных жидкостях. Parthasarathy S., Bindal V. N. Ultrasonic velocity in supercooled liquids. «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 6, 272—277 (англ.).— Интерферометрически измерены и табулированы скорости ультразвука (частота 6 мГц) в жидких и переохлажденных саломе, тимоле, бензофеноне, дифениламинне и феноле при 30—70°. В феноле не наблюдается скачкообразного изменения скорости звука ( $v$ ) и темпера-

турного коэф. скорости звука при переходе в переохлажденное состояние, что объясняется присутствием следов воды. При переходе в переохлажденное состояние в бензофеноне, саломе и дифениламинне скачкообразно изменяется  $v$ , в тимоле и бензофеноне скачкообразно изменяется  $dv/dt$ . Эти скачки объясняются изменением структуры жидкости при переохлаждении. Результаты сопоставляются с литературными данными.

Б. Кудрявцев  
5Б400. Исследование молекулярной скорости звука в жидкостях. Padmini P. R. K. L., Rao K. Subba, Rao B. Ramachandra. Study of molar sound velocity in liquids. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 10, 1404—1408 (англ.).— Измерены скорости ультразвука и плотности 11 соединений. На основании полученных и литературных данных рассчитаны мол. скорости звука ( $R$ ) в 14 шестичленных и 9 пятичленных циклич. органич. соединениях и сопоставлены с величинами, полученными сложением атомных инкрементов и инкрементов связей. Образование циклич. структур приводит к превышению эксперим. значения  $R$  по сравнению с рассчитанным соответственно на 23 и 31 для шести- и пятичленных циклов. Приводятся некоторые отсутствующие в литературе значения атомных инкрементов и инкрементов связей для  $R$ . Библ. 10 назв.

Б. Кудрявцев  
5Б401. Плотность жидкой окиси алюминия. Kirshenbaum A. D., Cahill J. A. The density of liquid aluminium oxide. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 3-4, 283—287 (англ.).— Определена плотность  $D$  жидкой окиси алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при 2375—2625° К. Измерения проведены на основе потери веса вольфрамового грузила, погруженного в расплав, находящийся в молибденовом тигле. Сглаженные результаты измерений аппроксимированы прямой  $D = 5,632 - 1,427 \cdot 10^{-3} T (^\circ\text{C}/^\circ\text{C})$ , где  $T$  — в °К. И. Левинсон

5Б402. Жидкокристалличность шиффовых оснований. Dave J. S., Lohar J. M. Liquid crystallinity in Schiff's bases. «Proc. Nat. Acad. Sci. India», 1960, A 29, № 1, 35—38 (англ.).— Оптическим методом (РЖХим, 1956, № 15, 46332) изучено явление жидкокристалличности некоторых шиффовых оснований типа  $A-C_6H_4-B-C_6H_4-R$ , где  $A$  и  $R$  — полярные концевые группы, а  $B$  — центральная группа  $CH=N$ . Измерены температурные переходы индивидуальных  $a$ -в и их смесей с  $n$ -азоксанизолом. Поведение  $a$ -в в отношении жидкокристалличности может быть согласовано с длиной и полярностью концевых групп и выражено в виде ряда:  $\text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO} > \text{CH}_3\text{COO} > \text{CH}_3 = \text{Cl}$ , где каждый последующий член ряда ослабляет тенденцию  $a$ -в к образованию жидких кристаллов. В качестве критерия такой тенденции служил наклон кривой фазового перехода в смесях шиффовых оснований и азоксанизола. Отмечено влияние других факторов на явление жидкой кристалличности.

В. Лебедев  
5Б403. Магнитная восприимчивость никеля, кобальта и железа при высоких температурах в жидком состоянии. Вертман А. А., Самарин А. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 326—329.— Измерено изменение магнитной восприимчивости (МВ) кобальта, никеля и железа при переходе через точку плавления. Плавление никеля не сопровождается изменением МВ. При плавлении кобальта МВ несколько уменьшается. В обоих случаях изменение магнитных свойств не является резким. В железе имеют место три резких изменения МВ: при переходе  $\gamma \rightarrow \delta$  1400°, при плавлении 1540° и в жидком состоянии при 1660°. Наблюдаемые результаты интерпретируются следующим образом. Так как МВ определяется ближним порядком, то он, по-видимому, сохраняется при плавлении кобальта и никеля. В железе превращение  $\gamma \rightarrow \delta$  связано с резким изменением ближнего порядка. Считается что при плавлении сохраняется  $\delta$ -подобная

структура, а при 1660° происходит обратное превращение в у-подобную жидкую структуру. И. Левинсон 5Б404. Термодинамические величины гелия выше  $\lambda$ -точки. 3-й цикл В. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 4, 3—5.—Рассматривается поведение термодинамич. величин (теплемкости, коэф. теплового расширения и др.) выше  $\lambda$ -точки. Переход сверхтекучего состояния гелия в нормальное сопровождается нарушением своеобразного ближнего порядка, характеризуемого величиной, которая выражается через одночастичную матрицу плоскости  $q(r, r')$ . Найдено, что все вторые производные термодинамич. потенциала (энthalпия, свободной энергии) ведут себя аномально, возрастают по мере приближения к  $\lambda$ -точке по закону  $(T - \theta)^{-1/2}$  ( $\theta$  — точка Кюри). Рассмотренный метод применим к фазовым переходам второго рода. Э. Манькин

5Б405. Поляризация пространственного заряда и диэлектрическое последствие в стекле. Blank K., Herspang A. Raumladungspolarisation und dielektrische Nachwirkung bei Glas. («Naturwissenschaften»), 1960, 47, № 17, 391—392 (нем.). — Измерена диэлектрич. проницаемость и проводимость щел. стекла состава  $\text{SiO}_2$  70,3%;  $\text{Na}_2\text{O}$  16,25%;  $\text{CaO}$  13,46%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,28 мол. % при частотах 0,5 гц—5 мгц и т-рах 20—600°. Одновременно измерялась проводимость при постоянном токе. При низких частотах проводимость не зависит от частоты, при высоких ( $> 10^5$  гц) проводимость несколько возрастает. Соответственно диэлектрич. проницаемость сначала уменьшается, а затем не зависит от частоты. Падение электропроводности при низких частотах объяснено образованием пространственного заряда, препятствующего миграции катионов щел. металла. В. Лебедев

5Б406. К оценке величины поверхностной энергии твердого силикатного стекла. Пичугин Е. Ф. [Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1960, № 4, 160—166.—Приближенный расчет величины поверхностной энергии твердого неорганич. стекла приводит к соотношению  $\alpha_t = \frac{1}{4} r_e (E_0 - A_t - B^2)$ , где  $A$  и  $B$  — коэф.,  $r$  — радиус действия валентных сил на поверхности стекла,  $t$  — т-ра. Для ряда натриево-силикатных, натриево-фосфатных стекол, а также боросиликатного крона 517 и легкого крона вычисленные по этой ф-ле значения удовлетворительно совпадают с эксперим. данными. Дается выражение для расчета температурного коэф. поверхностного натяжения, и произведена оценка этого коэф. для некоторых стекол. Указано на возможность существования твердых неорганич. стекол, для которых  $da/dt > 0$ . Показано, что величина и знак температурного коэф. упругого напряжения определяется величиной и знаком энтропии его поверхности. В. Лебедев

См. также: Термодинамика и статистич. физика 3Б465, 5Б466, 5Б474, 5Б475, 5Б499, 5Б536. Межмолекулярное взаимодействие 5Б428, 5Б662

## РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редактор В. И. Левин

5Б407. Сечения образования радионуклидов при бомбардировке C, N, O и Fe протонами высоких энергий. Honda Mayatake, Lal Devendra. Some cross sections for the production of radio-nucleides in the bombardment of C, N, O, and Fe by medium energy protons. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 6, 1618—1625 (англ.).—Определены сечения образования  $\text{H}^3$  и  $\text{Be}^7$  из C, N, O и ряда радионуклидов — из Fe при бомбардировке протонами с энергией 225—730 Мэв. Использовали мишени из полиэтилена, семикарбизада, флексигласа, лактата Al размером  $0.7 \times 0.7 \times 1.2$  см и из

Fe — в виде пачки из 2—10 фольг площадью  $5 \times 1$  см или стальной пластины  $0,15 \times 5 \times 5$  см. Ток на мишень составлял  $0,01$ — $10$   $\mu$ а, время облучения 10—120 мин. Экспозицию контролировали по выходу р-ции  $Al^{27}(p, 3pn)Na^{24}$ . До измерений активности органических мишеней их выдерживали 1—1,5 суток для распада  $Fe^{58}$  и  $Si^{31}$ . Активность  $Na^{24}$  в Al определяли по  $\beta$ -γ-сопадениям или  $\gamma$ -спектрометром со 100-канальным анализатором.  $Be^7$  определяли по  $\gamma$ -линии 479 кэв, тритий — путем сжигания мишени, собирания воды и измерения ее активности в жидком сцинтиляционном объеме 10 мл. Описаны методики хим. выделения Fe-мишени Cl, K, Be, Na и Mn. Для C, N и O получили сечения выхода  $Be^7$  6—10  $мбарн$ , мало зависящие от энергии изотопов. При 225 Мэв для выхода H  $\sigma = 16 \pm 2$   $мбарн$  для N,  $13 \pm 4,5$  для O и  $\sim 8$  для C. При 300 и 400 Мэв  $\sigma$  для кислорода равно  $19 \pm 6$  и  $36 \pm 7$   $мбарн$ . В случае железа определены  $\sigma$  при энергиях протонов 500 и 730 Мэв для выхода  $Be^7$ ,  $Na^{22}$ ,  $Al^{28}$ ,  $Si^{34}$ ,  $Si^{36}$ ,  $Si^{38}$ ,  $Cl^{39}$ ,  $K^{42}$ ,  $Mn^{52}$  и  $Mn^{54}$ .

**5Б408. Попытка обнаружить E0-переход у  $Zn^{68}$ .** Ramaswamy M. K. Search for E0 transition in  $Zn^{68}$ . «Indian J. Phys.», 1960, 34, № 2, 98—99 (англ.). В гипотетическом 0—0-переходе с уровня 2,3 Мэв на основной уровень  $Zn^{68}$  выход конверсионных электронов оказался меньше  $(5 \pm 25) \cdot 10^{-9}$  на распад. Для измерений источник  $Ga^{68}$  помещали между соединенными с фотоумножителем двумя слоями пластмассового сцинтиллятора ( $3 \times 1,5$  см) с геометрией 4л. Вычисленный по одночастичной модели ядра выход конверсионных электронов при спине уровня 2,3 Мэв 0 должен быть равен  $8,4 \cdot 10^{-8}$  на распад. В соответствии с результатами измерений из данных автора по угловой корреляции следует, что спин уровня 2,3 Мэв должен быть 2+, а не 0+.

И. Кеирим-Маркус

5Б409. Переходы, сопровождающие распад  $\text{Se}^{75}$ . Croës Mathilde de, Bäckström Gunnar. Transitions following the decay of  $\text{Se}^{75}$ . «Arkiv. fysik», 1960, 16, № 6, 567—579 (англ.).—Исследованы спектры конверсионных электронов и фотоэлектронов  $\text{Se}^{75}$  на спектрометре с двойной фокусировкой с  $R$  50 кэ. Препарат  $\text{Se}^{75}$  с уд. активностью  $> 5 \text{ кюри/г}$  получ. нейтронным облучением обогащенного  $\text{Se}^{74}$ . Источники для работы с конверсионными электронами изготовили вакуумным распылением на  $\text{Al}$ -полоску  $2 \times 15 \text{ мм}$ , толщиной 10  $\mu$ . Для измерений  $\gamma$ -спектров  $\sim 30 \text{ мюри}$   $\text{H}_2\text{SeO}_3$  растворили в спирте, р-р выпаривали по каплям в медном цилиндре с толстыми стенками, поглощавшими конверсионные электроны. При изучении конверсионных спектров найдены два новых перехода 188,40 и 203,0 кэв с относительными интенсивностями конверсионных линий  $6,2 \pm 1$  и  $1,0 \pm 1$  (относительная интенсивность линии 264 кэв равна 100). С помощью  $\beta$ -спектрометра с толстой линзой и  $\gamma$ -спектрометра с кристаллом  $\text{NaJ(Tl)}$ , регистрирующих  $e - \gamma$ совпадения при разрешающем времени схем совпадений  $4 \cdot 10^{-8}$  сек, установлено, что линии 188 кэв не находится в каскаде с линиями 264 и 279 кэв, а также по-видимому с линией 203 кэв. Полученные данные для энергий переходов и интенсивностей конверсионных К-линий согласуются с результатами других авторов (РЖХИМ, 1960, № 6, 24061). Получены новые данные для интенсивностей линий 2 и 81 кэв. При изучении спектров фотоэлектронов использовали препарат  $\sim 20 \text{ мюри}$  и  $\text{Pb}$ -радиатор. Определены коэф. конверсии для большинства переходов. Результаты находятся в согласии со схемой уровней и значениями спинов, приведенными ранее (РЖХИМ, 1959, № 1, 461). Р. Е. Тихомирязев

5B410. Распад 6,3 мин. Br<sup>78</sup>. Pierson William R., Coryell Charles D. Decay of 6.3-min Br<sup>78</sup>. «Phys. Rev.», 1960, 119, № 2, 755—760 (англ.).—Br<sup>78</sup> получали при помощи ядерных р-ций: Br<sup>79</sup>( $\gamma, n$ )Br<sup>78</sup> (мг)

Se<sup>78</sup>(*p, n*)  
Se), As<sup>75</sup>  
пада Br<sup>76</sup>  
сталлы М  
порциона  
начинали  
случае о  
~10 сек.

представл  
± 0,2 мин  
γ-излучен  
электрон  
McCreary  
санным  
Rev.», 193  
Из сово  
мерные с

Анализ падений в состоянии атак также проводится так: выпускание (2%); перемещение; маловероятно предлагае

5Б411.  
W. G. Ve  
1315—1318  
единствен  
Измерена  
(~0,3%)  
1,208 Мэв  
Эксперим  
с предска  
порядка  
β-спектра  
точности,  
скую. Раз

5Б412.  
har P., J  
«Phys. Re  
распадет  
канием 6  
~125, 525  
шение ин  
0,11; 0,30;  
щие распа  
320, 400, 4  
по резуль  
лучена сх  
ниями 130  
1750 хзв.

5Б413. 3  
Sharma  
decay of C  
(англ.).—З  
при распа  
стью мет  
шо извест  
при облуч  
Сцинтилля  
20-канальн  
способность 8

точкой слуг  
чение энер  
 $T_{1/2}$ ,  $\text{Cs}^{132}$ , с  
равен 6,48  
5Б414.  
ных элеме



мишень —  $\text{CBr}_4$ ),  $\text{Br}^{79}(n, 2n) \text{Br}^{78}$  (мишень —  $\text{CBr}_4$ ),  $\text{Se}^{78}(p, n) \text{Br}^{78}$  (мишень —  $\text{Se}$ ),  $\text{Se}^{78}(d, 2n) \text{Br}^{78}$  (мишень —  $\text{Se}$ ),  $\text{As}^{75}(a, n) \text{Br}^{78}$  (мишень —  $\text{As}$ ). При изучении распада  $\text{Br}^{78}$  в качестве детекторов использованы кристаллы  $\text{NaJ}(\text{Ti})$  ( $7,6 \times 7,6$  см и  $5,1 \times 5,1$  см) и пропорциональный счетчик проточного типа. Измерения начинали спустя 50–110 сек. после облучения, а в случае образцов, полученных по р-ции ( $\gamma, n$ ), — через ~10 сек. Во всех случаях кривая распада  $\text{Br}^{78}$  хорошо представляется одной экспонентой ( $T_{1/2} = 6,25 \pm 0,2$  мин.). Безуспешно пытались обнаружить мягкое  $\gamma$ -излучение (до 100 кэв) и 95,5-кэв конверсионные электроны, о которых сообщалось ранее (Vallay G. E., McCreary R. L. «Phys. Rev.», 1939, 56, 863). Ранее описанным методом (DeVault D., Libby W. F., «Phys. Rev.», 1939, 55, 322) пытались выделить изомеры  $\text{Br}^{78}$ . Из совокупности всех данных установлено, что изомерные состояния  $\text{Br}^{78}$  с  $T_{1/2} > 10$  сек. отсутствуют. Анализ полученных  $\gamma$ -спектров и спектров  $\gamma$ - $\beta^+$ -совпадений показывает, что  $\text{Br}^{78}$  переходит в основное состояние  $\text{Se}^{78}$  путем испускания позитронов (81%), а также частично путем захвата электрона (6%); имеются также переходы на 615-кэв уровень  $\text{Se}^{78}$  путем испускания позитронов (11%) и захвата электрона (2%); переход на уровень  $\text{Se}^{78}$  с энергией 1,32 Мэв маловероятен (<1%). На основе полученных данных предлагается схема распада  $\text{Br}^{78}$ . И. Меццорова

5B411.  $\beta$ -Распад  $\text{Y}^{91}$ . Johnson O. E., Smith W. G. Beta decay of  $\text{Y}^{91}$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1315–1318 (англ.). — Изучен распад  $\text{Y}^{91}$ . Обнаружен единственный  $\gamma$ -переход с энергией  $1,208 \pm 0,010$  Мэв. Измерена форма и граничная энергия слабой (~0,3%)  $\beta$ -группы в совпадении с  $\gamma$ -квантами 1,208 Мэв. Граничная энергия равна  $0,319 \pm 0,010$  Мэв. Эксперим. форм-фактор  $\beta$ -спектра явно не согласуется с предсказанным для уникального перехода первого порядка запрета. Согласно форм-фактору форму  $\beta$ -спектра с энергией 0,319 Мэв, в пределах эксперим. точности, можно интерпретировать как статистическую. Разность масс  $\text{Y}^{91}$  —  $\text{Zr}^{91}$  равна  $1,527 \pm 0,014$  Мэв. Р. Ф.

5B412. Распад  $\text{Ru}^{105}$ . Babul Saraf, Herihar P., Jambunathan R. Decay of ruthenium-105. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1289–1292 (англ.). —  $\text{Ru}^{105}$  распадается на возбужденные уровни  $\text{Rh}^{105}$  с испусканием 6 групп  $\beta$ -лучей с граничными энергиями ~125, 525, 915, 1080, 1150 и ~1800 кэв, причем отношение интенсивностей ветвей равно ~0,02; 0,008; 0,041; 0,30; 0,51 и ~0,01 соответственно. Сопровождающий распад  $\gamma$ -кванты имеют энергию (в кэв) 130, 265, 320, 400, 475, 485, 665, 725, 875, 960, 1350 и 1750. Согласно результатам измерений  $\gamma$ - $\gamma$  и  $\beta$ - $\gamma$ -совпадений получена схема уровней  $\text{Rh}^{105}$  с возбужденными состояниями 130, 395 (или 530), 475, 725, 795, 960, 1350 и (1750) кэв. Р. Ф.

5B413. Замечания по распаду  $\text{Cs}^{132}$ . Whyte G. N., Sharma Balraj, Taylor H. W. A note on the decay of  $\text{Cs}^{132}$ . «Canad. J. Phys.», 1960, 38, № 6, 877–880 (англ.). — Энергия наиболее интенсивного  $\gamma$ -перехода при распаде  $\text{Cs}^{132}$  в  $\text{Xe}^{132}$  определена с большой точностью методом сравнительных измерений с хорошо известной линией  $\text{Cs}^{137}$ . Источник  $\text{Cs}^{132}$  получался при облучении чистого хлорида цезия по р-ции ( $\gamma, n$ ). Сцинтилляционный спектрометр с кристаллом  $\text{NaJ}$  и 30-канальным анализатором имел разрешающую способность 8,6% на линии 0,662 кэв. Второй контрольной точкой служила линия 0,84 Мэв  $\text{Mn}^{54}$ . Полученное значение энергии  $\gamma$ -перехода равно  $0,6679 \pm 0,0004$  Мэв.  $T_{1/2} \text{Cs}^{132}$ , определенный по интенсивности этой линии, равен  $6,48 \pm 0,03$  дня. М. Шталь

5B414. Нейтрондефицитные изотопы редкоземельных элементов церевой группы (продукты расщеп-

ления европия протонами с энергией 660 Мэв). Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1113–1118. — Из облученной в течение 50 мин. протонами (Е 660 Мэв) окиси  $\text{Eu}$  (с содержанием 99,8%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) химически выделялись редкоземельные элементы, которые разделялись хроматографически на колонке с катионитом KPS 200 в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Вымывание велось лактатом аммония. Установлено, что с максим. выходом образуются  $\text{Ce}^{134}$ ,  $\text{Pr}^{137}$ ,  $\text{Nd}^{139}$ ,  $\text{Pm}^{141}$ ,  $\text{Sm}^{142}$  и  $\text{Eu}^{144}$ . Сечение образования изотопов церевой группы при расщеплении европия значительно выше, чем при расщеплении гафния. Суммарное сечение образования редкоземельных элементов при облучении  $\text{Eu}$  равно 0,9 барн, т. е. 50% от геометрического. На долю нейтрондефицитных изотопов приходится 92% от общего выхода. Выделен новый изотоп  $\text{Pr}^{134}$  экстракцией Се диэтиловым эфиром сразу же после облучения мишени. Обнаружена активность  $\text{Ce}^{134}$  с  $T_{1/2} = 72$  часа, который образуется из  $\text{Pr}^{134}$  ( $T_{1/2} \approx 1$  час). А. М.

5B415. Распад  $\text{Nd}^{140}$  и  $\text{Pr}^{140}$ . Бирюков Е. И., Григорьев О. И., Куанцов Б. С., Шиманская Н. С. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1135–1144. — Исследовалась фракция  $\text{Nd}$ , выделенная хроматографически из Та, облученного протонами (Е 660 Мэв), которая (через 40–50 час.) представляла собой равновесную смесь  $\text{Nd}^{140}$  +  $\text{Pr}^{140}$ . Излучение фракции исследовалось  $\gamma$ -спектрометром с пропорциональным счетчиком (измерение  $L$ - и  $K$ -излучения) и сцинтилляционным спектрометром с  $\text{NaJ}(\text{Ti})$  (измерение  $K$ - и  $\gamma$ -излучения). Для интенсивностей рентгеновского,  $\beta^+$ - и  $\gamma$ -излучения равновесного препарата  $\text{Nd}^{140}$  +  $\text{Pr}^{140}$  получены соотношения:  $I_L : I_K : I_{\beta^+} : I_{\gamma-1500} : I_{\gamma-1500} = 0,27 : 2,1 : 1,0 : 2,0 : 8 \cdot 10^{-8}$ . Распределение излучения между различными его видами:  $\text{Nd}^{140}$   $L$  (14%),  $K$  (86%),  $\text{Pr}^{140}$   $L$  (5%),  $K$  (41%),  $\beta^+$  (54%). Приводится схема распада  $\text{Nd}^{140}$  и  $\text{Pr}^{140}$ . А. Малинин

5B416. Исследование схемы распада  $\text{Eu}^{147}$ . Александров Ю. А., Немилов Ю. А., Никитин М. К., Пискорж Ш. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1099–1104. — Из Та-мишени, облученной протонами, хроматографически выделялась  $\text{Eu}$ -фракция и выдерживалась 30 дней. Исследование  $\gamma$ - $\gamma$ -совпадений проводилось на двухканальном сцинтилляционном спектрометре со схемой быстро-медленных совпадений. Установлено наличие следующих каскадных  $\gamma$ -переходов: 76–120–600, 120–676 и 200–600 кэв, относящихся к  $\text{Eu}^{147}$ ; фотоники с  $E_\gamma$  540 и 630 кэв принадлежат  $\text{Eu}^{148}$  и  $\text{Eu}^{149}$ . Переходы 198 и 76 кэв — типа  $E2$ , 121 кэв — типа  $M1$  и 676 и 600 кэв — типа  $M3$ . Приведена схема распада  $\text{Eu}^{147}$ . А. Малинин

5B417. Распад  $\text{Sm}^{155}$ . Sund R. E., Arns R. G., Wiedenbeck M. L. Decay of  $\text{Sm}^{155}$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 3, 776–780 (англ.). — Источник  $\text{Sm}^{155}$  получался при облучении нейтронами  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , обогащенного  $\text{Sm}^{154}$  до 99,1%.  $T_{1/2} \text{Sm}^{155}$  в  $\text{Eu}^{155}$  найден равным  $21,9 \pm 0,02$  мин. На магнитном спектрографе наблюдались 12 конверсионных линий, принадлежащих 9  $\gamma$ -переходам. Проводились также измерения  $\gamma$ -спектра на сцинтилляционном спектрометре,  $\gamma$ -совпадений и угловой корреляции каскада 142–104 кэв. Предложена схема уровней  $\text{Eu}^{155}$ , содержащая новые слабые переходы. Обсуждаются возможные синовые характеристики уровней. М. Шталь

5B418. О цепочке распада  $\text{Yb}^{164} \rightarrow \text{Tm}^{164} \rightarrow \text{Er}^{164}$ . Далхсунен Б., Левенберг И. Ю., Мурия А. Н., Норсеев Ю. В., Покровский В. П., Ютландов И. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1105–1108. — 75-минутная  $\beta^+$ -активность во фракции  $\text{Yb}$ , выделенной из облученного протонами Та, приписывается авторами изотопу  $\text{Tm}^{164}$ , распадающемуся путем испускания позитронов на уровни 91,5 и

302 кэв  $\text{Er}^{164}$ ,  $\text{Yb}$  и дочерний  $\text{Tl}$  разделялись хроматографически.  $\text{Tl}^{164}$  в дочернем  $\text{Tl}$  не был обнаружен, что объясняется его коротким  $T_{1/2}$ , но было установлено накопление  $\text{Tl}^{164}$  в  $\text{Yb}$ , откуда для  $\text{Tl}^{164}$   $T_{1/2} = 2$  мин. Измерения проводились с многоканальным анализатором АМА-ЗС. Помимо  $\gamma$ -линий 91,5 и 211 кэв не было замечено интенсивных ( $> 10\%$  от числа  $\beta$ +) линий, которые могли бы относиться к  $\text{Yb}^{164}$  или  $\text{Tl}^{164}$ . Предполагается, что последний протон в  $\text{Tl}^{164}$  находится в состоянии  $7/2^+$ .

**5Б419.** Радиоактивный распад  $\text{Lu}^{168}$ . Wilson R. G., Pool M. L. Radioactive decay of  $\text{Lu}^{168}$ . «Phys. Rev.», 1960, 118, № 1, 227—228 (англ.).—Окись иттербия, обогащенная  $\text{Yb}^{168}$  до 30,9%, облучалась протонами с энергией 6 Мэв. Полученная активность приписана  $\text{Lu}^{168}$  на основании рентгеновского излучения  $\text{Yb}^{168}$  и путем сравнения с активностью, возникающей при протонном облучении окиси иттербия, обогащенного другими изотопами. Помимо рентгеновского излучения  $\text{Yb}$ , наблюдались  $\gamma$ -кванты с энергией 87, 900, 987, 1410, 1800, 2130 кэв. Анализ аннигиляционного излучения позволяет сделать вывод, что изотоп  $\text{Lu}^{168}$  распадается преимущественно путем  $K$ -захвата с  $T_{1/2} = 7,1 \pm 0,2$  мин. Предложена схема распада  $\text{Lu}^{168}$ .

**5Б420.** Исследование нейтронодефицитных изотопов осмия. Сурков Ю. А., Чепов Г. М., Лаврухина А. К., Хромченко З. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1119—1123.—Из  $\text{Au}$ , облученного протонами (Е 660 Мэв) в течение 1—2 час., радиохимически выделялись  $\text{Ir}$  и  $\text{Os}$ , из которых затем отделяли дочерние изотопы  $\text{Os}$  и  $\text{Re}$  соответствием. Исследованы  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения с помощью 100-канального сцинтилляционного  $\gamma$ -спектрометра с кристаллом  $\text{NaJ(Tl)}$ . Надежно идентифицированы  $\text{Os}^{182}$  ( $T_{1/2} \approx 20$  час.,  $E_{\gamma} = 510$  кэв),  $\text{Os}^{183}$  ( $T_{1/2} \approx 13$  час.,  $E_{\gamma} = 168, 382$  и  $1110$  кэв),  $\text{Os}^{184}$  ( $T_{1/2} \approx 10$  час.,  $E_{\gamma} = 171$  и  $846$  кэв) и  $\text{Os}^{185}$  ( $T_{1/2} \approx 90$  дней,  $E_{\gamma} = 646$  кэв). Обнаружена интенсивная линия  $E_{\gamma} = 230$  кэв с  $T_{1/2} \approx 2,7$  часа, приписываемая авторами изотопу  $\text{Os}^{181}$ . Наблюдалась 23-минутная активность изотопа осмия ( $E_{\gamma} = 170$  кэв), массовое число которого не установлено.

**5Б421.** Новые изотопы  $\text{Ir}^{184}$  и  $\text{Pt}^{187}$ . Баранов В. И., Громов К. Я., Дзельнов Б. С., Зыонг Чонг Бай, Малышева Т. В., Морозов В. А., Хотин Б. А., Чумин В. Г. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1079—1082.—При помощи  $\beta$ -спектрометра типа Даниша изучался спектр конверсионных электронов фракции  $\text{Ir}$  без носителя, выделенной из облученного протонами (Е 660 Мэв)  $\text{Au}$ . Идентифицированы линии  $L$  120;  $M$  120;  $K$  264;  $L$  264;  $M$  264 и  $K$  391;  $L$  391 с  $T_{1/2} = 3,1 \pm 0,3$  часа. Относительные интенсивности линий  $I_{120} : I_{264} : I_{391} \approx 13 : 15 : 9$ . Это излучение приписывается изотопу  $\text{Ir}^{184}$ . Наблюдаемую активность с  $T_{1/2} = 20$  мин. авторы относят к изотопу  $\text{Os}^{184}$ . При исследовании спектра конверсионных электронов на магнитном спектрометре (тип  $\pi\sqrt{2}$ ) дочернего  $\text{Ir}^{187}$  во фракции  $\text{Pt}$ , выделенной из облученного протонами (Е 660 Мэв)  $\text{Au}$ , определен  $T_{1/2}$   $\text{Pt}^{187}$ , равный  $2,0 \pm 0,4$  часа.

**5Б422.** Исследование новых нейтронодефицитных изотопов платины. Малышева Т. В., Хотин Б. А., Лаврухина А. К., Крюкова Л. Н., Муравьева В. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1109—1112.—Изучались спектры конверсионных электронов и генетич. связи нейтронодефицитных изотопов  $\text{Pt}$ , образующихся при расщеплении  $\text{Au}$  протонами (Е 660 Мэв). Изотопы  $\text{Pt}$  и  $\text{Ir}$  без носителя выделялись на анионообменной колонке.  $(\text{PtCl}_6)^{2-}$  сорбируется сильнососновым анионом Дауэкс-1, а  $(\text{IrCl}_6)^{2-}$  восстанавливается при упаривании с  $\text{HCl}$  до  $(\text{IrCl}_5)^{2-}$ ,

который в данных условиях неустойчив и вымывается из колонки. Колонка промывалась 8 н.  $\text{HCl}$ . Для очистки от щел. и щел.-зем. элементов р-ры  $\text{Pt}$  и  $\text{Ir}$  в 0,1—0,4 н.  $\text{HCl}$  пропускались через катионит КУ-2. Спектр конверсионных электронов  $\text{Pt}$  измерялся на спиральном магнитном  $\beta$ -спектрометре. Суммарный период полураспада  $\text{Pt}^{186}$  и  $\text{Pt}^{187}$ , определенный по активности  $\text{Ir}^{186}$  ( $T_{1/2} = 15$  час.) и  $\text{Ir}^{187}$  ( $T_{1/2} = 13$  час.), равен  $2,2 \pm 0,5$  часа.  $T_{1/2} = 2,6 \pm 0,6$  часа отнесен к новому изотопу  $\text{Pt}^{184}$ .

**5Б423.** Идентификация  $\gamma$ -лучей семейства активности с помощью сцинтилляционного спектрометра. Walter G., Coche A. Identification des raies  $\gamma$  de la famille de l'actinium à l'aide d'un spectromètre à scintillation. «J. phys. et radium», 1960, 21, № 5, 477—479 (франц.; рез. англ.).—При распаде  $\text{Pb}^{211}$  и  $\text{Bi}^{211}$  наблюдались интенсивные линии с энергиями 827, 420 и 348 кэв. Распад  $\text{Ra}^{223}$  в равновесии с дочерними  $\text{Rn}^{219}$  и  $\text{Po}^{219}$  сопровождается интенсивным  $\gamma$ -излучением с энергиями 268 и 156 кэв. Спектр  $\text{Rn}^{219}$ , конденсированного при  $t$ -ре жидкого азота, измерен с помощью 100-канального анализатора. Энергии  $\gamma$ -лучей 400 и 270 кэв. В спектре  $\text{Fr}^{223}$  обнаружены линии с энергиями 290, 80, 51 и 15 кэв, а в 4 $\pi$ -геометрии также пик 310 кэв. Спектр  $\text{Th}^{227}$  сложен и полностью не разрешается; видны линии 240, 87 и 47 кэв, а в 4 $\pi$ -геометрии также 290 и 170 кэв. Результаты можно применить для идентификации изотопов при различных исследованиях.

**5Б424.**  $\alpha$ -Излучение  $\text{U}^{233}$ . Дзельнов Б. С., Иванов Р. Б., Недовесов В. Г., Пузынович Ю. Т. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 258—260.—Продолжено изучение  $\alpha$ -спектра  $\text{U}^{233}$  (РЖФиз, 1960, № 4, 7823). Кроме известных  $\alpha$ -переходов  $\alpha_0, \alpha_1, \dots(\alpha_6)$ , наблюдались линии, соответствующие переходам на возбужденные уровни дочернего ядра  $\text{Th}^{229}$  с энергиями 29, 72, 126 и 195 кэв. Приведены интенсивности и значения фактора запрета  $\alpha$ -переходов, энергии и квантовые характеристики возбужденных уровней  $\text{Th}^{229}$ . Уровни 29, 72, 126 и 195 кэв хорошо укладываются в ротационную полосу с квантовым числом  $K = 5/2$ , основанную на возбужденном уровне 29 кэв. Предложена схема распада  $\text{U}^{233}$ .

**5Б425.** Изучение  $\alpha$ -распада  $\text{U}^{233}$  на ионизационном  $\alpha$ -спектрометре. Воробьев А. А., Комар А. П., Королев В. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 9, 1092—1098.—Приводятся результаты исследования  $\alpha$ -распада обогащенного  $\text{U}^{233}$  при помощи  $\alpha$ -спектрометра, работающего как в совпадении с  $\beta$ -спектрометром, так и без совпадений. В режиме  $\alpha$ - $\beta$  совпадений измерения длились 100 час. (число совпадений  $\sim 4$  имп/мин). Получены четыре  $\alpha$ -линии с энергиями  $E_{\alpha_0} = 4,592$  Мэв (6,5%),  $E_{\alpha_1} = 4,552$  Мэв (2,5%),  $E_{\alpha_2} = 4,396$  Мэв (84%) и  $E_{\alpha_3} = 4,211$  Мэв (7%). Линия  $\alpha_3$  сопровождается излучением  $\gamma$ -квантов с энергиями  $185 \pm 2, 145 \pm 2$  и  $106 \pm 3$  кэв и относительными интенсивностями 82:13,5:4,5. Приведена схема уровней  $\text{Th}^{229}$ . Идентификация уровней носит предположительный характер.

**5Б426.** Реакции горячих атомов водорода с карбоновыми кислотами. Elatrash Ali M., Johnson Russell H., Wolfgang Richard. The reaction of hot hydrogen atoms with carboxylic acids. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 6, 785—791 (англ.).—Исследован процесс внедрения атомов трития после р-ции  $\text{Li(n, t)}\text{T}$  в уксусную, пропионовую, масляную, изомасляную, валериановую, изовалериановую, капроновую и изокaproновую к-ты. Определены выходы  $\text{T}$  в виде исходной к-ты, а также  $\text{HT}$ ,  $\text{CH}_3\text{T}$  и углеводорода, соответствующего отрыву карбоксильной группы от соответствующей к-ты. Показано, что выход отдельных продуктов, за исключением  $\text{HT}$ , не зависит от добавок

до конечной  $1,4 \cdot 10^{-2}$  М. Авторы делают вывод о сходстве механизма взаимодействия горячих атомов Т со средой в жидкой и газообразной фазах. Основную роль авторы отводят р-циям непосредственного взаимодействия Т с молекулой к-ты при большой энергии, происходящим в один акт.

Е. Борисов  
5Б427. Химические эффекты захвата нейтронов в  $\text{CrEn}_2\text{Br}_3$ . Tugso A. Chemical effects of radiative neutron capture in  $\text{CrEn}_2\text{Br}_3$ . «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 200-211 (англ.).—Изучено распределение  $\text{Cr}^{51}$ , полученного при облучении брома комплекса  $\text{Cr}(3+)$  с триэтилендиамином в реакторе, между различными хим. формами Cr методами соосаждения, хроматографии и электрофореза. Установлено, что в виде материнского соединения находится 5-12% всего  $\text{Cr}^{51}$ . Часть  $\text{Cr}^{51}$  соосаждается в  $\text{PbCrO}_4$  (6-40%). Показано, что соосаждается не  $\text{CrO}_4$ , а какое-то другое соединение Cr, образующееся также просто под действием  $\gamma$ -излучения. Самая значительная часть  $\text{Cr}^{51}$  находится в виде  $\text{Cr}(3+)$ . Показано также, что в условиях эксперимента эффекта внутренней конверсии  $\gamma$ -лучей  $\text{Cr}^{51}$  не наблюдалось.

Е. Борисов  
5Б428. Анодное осаждение следов марганца в виде двуокиси. Heintz Edward A., Rogers L. B. Anodic precipitation of tracer manganese as dioxide. J. Electrochem. Soc., 1960, 107, № 3, 236-241 (англ.).—Исследовано анодное осаждение Mn из р-ров Mn(2+) в виде двуокиси, а также его соосаждение при электролизе с  $\text{PbO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в зависимости от конечной Pb и Mn в р-ре, потенциала, площади анода, природы электролита. Осаждение  $\text{Mn}^{52}$ , свободного от носителя, производилось из 1 М р-ра  $\text{KNO}_3$  при различных потенциалах. Mn в индикаторных конц-ях осаждается на аноде количественно, начиная с pH 4. С ростом потенциала степень выделения Mn проходит через максимум. Дальнейшее падение степени извлечения связано с образованием растворимых высших степеней окисления. При данном pH выделение Mn увеличивается с ростом его конц-ии. Mn соосаждается на аноде с Pb (в виде  $\text{PbO}_2$ ), а также химически выделен на  $\text{PbO}_2$ .

О. Сарветников  
5Б429. Изучение влияния удельной радиоактивности оксалата церия на его растворимость. Спицын В. И., Мошанская Н. Г., «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 859-861.—Показано, что с увеличением уд. радиоактивности (УА)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (I) по  $\text{Ce}^{144}$  растворимость (Р) I падает. При этом зависимость Р и УА выражается ф-лой:  $\lg \text{УА} = aL + b$ , где  $L$  — Р, а и b — постоянные. Определив а и b, авторы нашли для УА значение  $10^{-6}$  мюри/г и Р I, которая равнялась по их подсчетам, 1,65 мг/л, что хорошо согласуется с литературными данными. Исследовались образцы четырех уровней УА: 0,0075, 0,046, 0,495 и 4,3 мюри/г, приготовленные в идентичных условиях.

В. Громов  
5Б430. Расчет активности золотой фольги, содержащей  $\text{Au}^{199}$ , исходя из  $\beta$ - $\gamma$ -совпадений. Roux Dominique. Calcul de l'activité d'une feuille d' $\text{Au}^{199}$  à partir d'une mesure de coïncidence  $\beta$ - $\gamma$ . «Arch. sci.», 1959, 12, № 4, 679-681 (франц.).—Приведен расчет активности  $\text{Au}^{199}$  по интенсивностям  $\beta$ -излучения 280 кэв,  $\gamma$ -излучения и  $\beta$ - $\gamma$ -совпадений. Для определения использованы детекторы из NaJ (для  $\gamma$ -лучей) и автрацена (для  $\beta$ -частиц) с дискриминированием по энергии. Расчет производится по ф-ле  $N_{\gamma} \cdot N_{\beta} / N_{\gamma\beta} = (1 + \alpha) N$ , где  $N$  — искомая активность,  $N_{\beta}$ ,  $N_{\gamma}$  и  $N_{\gamma\beta}$  — измеренные интенсивности соответственно  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучения и  $\beta$ - $\gamma$ -совпадений, а  $\alpha$  — константа (0,010  $> \alpha > 0$ ).

Е. Борисов  
5Б431. Новый метод непрерывного получения  $^{132}\text{Te}$  без носителя из  $\text{Te}^{132}$ . Münze R. Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von trägerfreiem  $^{132}\text{Te}$  aus  $^{132}\text{Te}$ . «Kernenergie», 1960, 3, № 6, 518-521 (нем.).—

Описан генератор  $^{132}\text{J}$ , состоящий из колонки с катионитом, на зернах которого нанесен тонкий слой  $\text{Te}^{132}$ . При распаде последнего образуется  $^{132}\text{J}$ , отделение которого от Te основано на использовании энергии отдачи ядер J при их образовании из Te. Вылетая из слоя Te, ядра J попадают в воду, залитую в колонку, и удаляются при ее сливании. Для подготовки колонки 10 г смолы обрабатывают 200 мл 0,005 н. р-ра  $\text{SnCl}_2$  при pH 1,5. Через 10 мин. колонку промывают от ионов  $\text{Cl}^-$  и пропускают через нее р-р  $\text{Te}^{132}$ , выделенного из облученного нейтронами U. Затем удаляют Sn промывкой 0,1 н.  $\text{HCl}$  и помещают колонку в защитный контейнер. Для получения  $^{132}\text{J}$  в колонку заливают воду и, выдержав нужное время, сливают. Выход  $^{132}\text{J}$  уменьшается с ростом слоя Te, изменение которого связано с конц-ией р-ра Sn при подготовке колонки. Примесь  $^{131}\text{J}$  к  $^{132}\text{J} \leq 0,033\%$ ; хим. примеси  $< 0,001\%$ . Установлено, что  $^{132}\text{J}$  находится в виде  $\text{J}_2$  (1,7%);  $\text{J}^-$  (88,8-96,0%);  $\text{JO}_3^-$  (4,1-7,5%) и  $\text{JO}_4^-$  (0,0-0,8%). В. Левин

5Б432. О влиянии углеводородов жирного и ароматического рядов на экстракцию  $\text{U}^{(VI)}$ ,  $\text{Pu}^{(IV)}$ ,  $\text{Zr}^{IV}$ ,  $\text{Ce}^{III}$  три-н-бутилфосфатом из азотнокислых растворов. Шевченко В. Б., Соловкин А. С., Шилин И. В., Кириллов Л. М., Родионов А. В., Баландина В. В. «Радиохимия», 1960, 2, № 3, 281-290.—С применением  $\text{U}^{233}$ ,  $\text{Pu}^{239}$ ,  $\text{Zr}^{95}$  и  $\text{Ce}^{144}$  изучено распределение нитратов  $\text{U}(6+)$ ,  $\text{Pu}(4+)$ ,  $\text{Zr}(4+)$  и  $\text{Ce}(3+)$  между  $\sim 3$  н.  $\text{HNO}_3$  и р-рами три-н-бутилфосфата (ТБФ) в разбавителях жирного (n-гексан, n-гептан, n-октан, n-нонан, n-декан, n-додекан, n-тридекан, n-тетрадекан,  $\text{CCl}_4$ , хлороформ) и ароматического (бензол, толуол, o-, m- и p-ксилолы, этилбензол, метилцел, n-имол) рядов, при комнатной т-ре. Измерены диэлектрич. проницаемости ( $\epsilon$ ) органич. р-ров до и после экстракции при конц-ях ТБФ в разбавителях 1; 2 и 4 мол.%. На основании данных настоящей работы, а также опубликованных ранее работ (РЖХИМ, 1958, № 16, 53171; 1960, № 6, 21488) установлено, что коэф. распределения ( $\alpha$ ) солей, переходящих в фазу ТБФ в негидратированной форме  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , закономерно уменьшаются с увеличением  $\epsilon$  и мол. поляризуемости (Р) чистого разбавителя. Наиболее четко эта зависимость выражается в случае Р. Для солей, образующих в фазе ТБФ содержащие  $\text{H}_2\text{O}$  сольваты  $[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2]$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , установлена обратная зависимость. Показано, что отклонения от идеального закона распределения исследованных солей (за исключением  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) в области высоких конц-ий ТБФ обусловлены изменениями  $\epsilon$  и Р органич. р-ров в процессе экстракции. Рассмотрено влияние гидратации солей в органич. фазе на характер отклонения  $\alpha$  от идеального закона распределения. Обсуждено аномальное поведение  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  при экстракции его р-рами ТБФ в малополярных органич. разбавителях. Графически показано, что отрицательные отклонения от идеального закона распределения в этом случае обусловлены образованием в фазе ТБФ сольватов переменного состава.

А. Соловкин  
5Б433. Исследование изотопного состава молекул водорода с целью изучения механизма разделения изотопов водорода на никелевом катоде. Hirota Kozo, Hisano Takeo. A research on isotopic composition of evolved hydrogen molecules with special reference to the mechanism of nickel cathode. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 1019-1020.—Для выяснения механизма разделения изотопов водорода при электролизе водн. р-ров исследован изотопный состав молекул водорода, выделяющихся на Ni-катоде (площадь  $S = 0,48 \text{ см}^2$ , анод — Pt-проволока). Электролизу подвергали водн. р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с конц-ией D 65,2 ат.%. По соотношению молекул  $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2$ , измеренному масс-спектрометрически, рассчитывали коэф. разделения  $\alpha$



и константу равновесия ( $K$ ) р-ции:  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ . При  $0^\circ$  в пределах плотностей тока  $i = 25,3-190 \text{ ма/см}^2$   $\alpha$  растет от 4,3 до 7,4.  $K$  (набл.) =  $2,7-2,8$   $K$  (теор.) =  $3,25$ . Результаты работы обсуждаются с точки зрения ранее приведенной теории (Horiuti J. и др., «Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo», 1936, 28, 231). По мнению авторов, из трех возможных механизмов кинетики выделения водорода: электрохимич. каталитич. механизма разряда, опытные данные лучше всего подтверждают каталитич. механизм. С. Катальников

**5Б434.** Электромиграция в противотоке смесей расплавленных галогенидов. Perie Jacques, Chem. la Marius. Electromigration en contre-courant dans des mélanges d'halogénures fondus. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 24, 3986-3988 (франц.).—Наблюдалось эффективное разделение изотопов  $\text{Li}^7$  и  $\text{Li}^6$  при электромиграции в противотоке смесей  $\text{LiBr}$  и  $\text{KBr}$ . Установлено, что относительное кол-во  $\text{KBr}$  и  $\text{LiBr}$  в катодном или анодном пространстве меняется со временем лишь незначительно, но относительное кол-во изотопов  $\text{Li}^7$  и  $\text{Li}^6$  изменяется сильно. При проведении электролиза со смесью 68%  $\text{LiBr}$  и 32%  $\text{KBr}$ , при  $450^\circ$ , напряжении 70 в и токе 0,7 а найдено, что отношение  $\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 3500$  через  $\sim 43$  часа после начала опыта (исходное отношение  $\text{Li}^7/\text{Li}^6 = 11,7$ ). Аналогичные результаты наблюдались и для смеси  $\text{LiBr}-\text{NaBr}$ . Описываемое явление связывается с равновесной ассоциацией ионов в расплаве. Е. Борисов

**5Б435.** Разделение изотопов бора методом химического обмена. Панченков Г. М., Макаров А. В., Печалин Л. И., «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 2, 3-12.—Описан метод разделения изотопов бора путем хим. обмена в системе  $\text{BF}_3-\text{BF}_3$ —анизол, предложенный авторами в 1953 году (РЖХим, 1957, № 17, 56957; 1958, № 10, 31624).

**5Б436.** Изотопное равновесие азота между аммиаком и ионом аммония. Ishimori Tatsujiro. The nitrogen isotopic equilibrium between ammonia and ammonium ion. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 516-519 (англ.).—Измерены коэф. разделения  $\text{N}^{15}/\text{N}^{14}$  (а) между  $\text{NH}_4$ -формой катионита Дауэкс 50, X-8 ( $\text{NH}_4\text{R}$ ) и воды. р-рами, содержащими  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3$  при разных рН. При  $\text{pH} < 5$  а совпадает с константой равновесия р-ции  $\text{N}^{14}\text{H}_4\text{R} + \text{N}^{15}\text{H}_4^+ \rightleftharpoons \text{N}^{15}\text{H}_4\text{R} + \text{N}^{14}\text{H}_4^+$  ( $K_2$ ) при высоких рН  $K_1 = a/K_2$ , где  $K_1$  = константа равновесия р-ции  $\text{N}^{15}\text{H}_3 + \text{N}^{14}\text{H}_4^+ \rightleftharpoons \text{N}^{14}\text{H}_3 + \text{N}^{15}\text{H}_4^+$  в воде. р-ре. При  $\text{pH} < 6$  и т-рах 0,2; 30; 40 и  $50^\circ$  значения  $a = K_2$  соответственно равны 1,0003, 0,9997, 1,0000 и 1,0002. В 0,2-0,5 м р-ре при  $30^\circ$   $K_1 = 1,0256 \pm 0,0006$ ; зависимость  $K_1$  от т-ры соответствует  $\Delta H = -13,8 \text{ кал/моль}^{-1}$ . Увеличение общей конц-и р-ра (суммы молярности  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3$ ) не влияет на а в кислом р-ре, но незначительно увеличивает а в щел. р-ре (до 1,0279 в 3,23 М р-ре и  $30^\circ$ ). Константы равновесия ( $K_1'$ ) р-ции обмена между твердым  $\text{N}^{14}\text{H}_4\text{Cl}$  и газообразным  $\text{N}^{15}\text{H}_3$  при т-рах 275, 274, 245, 248, 247, 227, 224, 203 и  $202^\circ$  равны 1,0123, 1,0130, 1,0135, 1,0124, 1,0132, 1,0144, 1,0125, 1,0137 и 1,0155. Значения  $K_1$  и  $K_1'$  меньше вычисленных из сумм состояний газообразных изотопных  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ . И. Рысс

**5Б437.** Изотопное равновесие азота между аммиаком и аммиачными комплексами металлов в водных растворах. Ishimori Tatsujiro. Nitrogen isotopic equilibria between ammonia and metal-ammine complex ions in aqueous solution. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 520-523 (англ.).—Описанным ранее (реф. 5Б436) методом определены а при  $30^\circ$  в р-рах, содержащих  $\text{NH}_3$ - и  $\text{NH}_3$ -комплексы металлов. Вычислены значения  $K/n$ , где  $K$  — константа равновесия р-ции  $\text{M}(\text{N}^{14}\text{H}_3)_n + 1 \cdot (\text{N}^{15}\text{H}_3)_n + \text{p} + \text{N}^{15}\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{M}(\text{N}^{14}\text{H}_3)_{n-1} \cdot (\text{N}^{15}\text{H}_3)_n + \text{p} + \text{N}^{14}\text{H}_3$  (р-р). Для р-ций с участием  $\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ , где  $\text{M} = \text{Cu}(2+)$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  и  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  найдены величины  $K/n$ , соответственно равные 1,0117, 1,0116, 1,0108 и 1,0093. Методом высаливания комплек-

са из р-ра спиртом найдены  $K/n$  для р-ций аммиачных комплексов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  с  $\text{NH}_3$ , соответственно равные 1,0120 и 1,0076. Теоретически выведено ур-ние, связывающее  $K/n$  с первыми константами диссоциации устойчивых форм комплексных ионов. И. Рысс

**5Б438.** Определение коэффициентов диффузии и теплопроводности слабых растворов  $\text{Ne}^3$  в гелии П. Птуха Т. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, 39, № 3, 896-898.—В  $\text{Ne}$  II, содержащем  $1,1 \cdot 10^{-2}$  или  $10^{-3}$   $\text{Ne}^3$ , экспериментально определена эффективная теплопроводность  $\kappa(\text{эф.})$  в диапазоне т-р  $T$  от 0,6 до  $2,1^\circ\text{K}$ . Величину  $\kappa(\text{эф.})$  определяли по градиенту т-ры в стационарном тепловом потоке, который создавали константовым нагревателем.  $T$  измеряли 4 термометрами сопротивлений из 35 м фосфористой бронзы. Кривые зависимости  $\kappa(\text{эф.})$  от  $T$  имеют минимум при  $1,1-1,5^\circ\text{K}$ , что свидетельствует о действии двух механизмов теплопереноса — движения тепловых возбуждений и теплопроводности. Для конц-и  $\text{Ne}^3$   $10^{-3}$  найдена величина коэф. диффузии в области  $T$  от  $1,5^\circ\text{K}$  до  $\lambda$ -точки. Вычислена зависимость от  $T$  коэф. теплопроводности. Все полученные данные сопоставлены с результатами других авторов и теоретич. расчетом.

И. Кеппим-Маркус  
**5Б439.** Термодиффузия тройных смесей. Vries A. E. de, Laganjeira M. F. Thermal diffusion of ternary mixtures. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1714-1716 (англ.).—Исследовано влияние добавки третьего компонента ( $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ , этана, этилена) на разделение изотопов в  $\text{Ar}^{36}-\text{Ar}^{40}$ ,  $\text{Ne}^{20}-\text{Ne}^{22}$  и изотопов  $\text{C}^{12}-\text{C}^{14}$  в  $\text{CO}$ . Для всех систем определены коэф. однократного разделения в отсутствие свободной конвекции в термодиффузионных трубках, верхний конец которых поддерживался при  $600^\circ\text{K}$ , нижний при  $285^\circ\text{K}$ , с последующим анализом масс-спектрометрич. методом. Сравнение разделения при термодиффузии бинарных и тройных систем показало, что степень разделения зависит от конц-и добавляемого компонента и что разделение больше расчетного, если добавляемый компонент имеет более жесткую структуру по сравнению с соединением, содержащим разделимые изотопы, и меньше расчетного, если добавляемый компонент имеет более мягкую структуру. Исследовано влияние добавки на разделение изотопов  $\text{C}^{12}-\text{C}^{14}$  термодиффузией  $\text{CO}$  на колонне высотой 1,5 м с т-рами 600 и  $300^\circ\text{K}$  с определением времени достижения стационарного состояния при помощи счетчика Гейгера. В согласии с теоретич. предположениями добавка азота не оказывает действия на достигаемое обогащение. К. Саколинский

**5Б440.** Коэффициенты разделения изотопов хлора при равновесном испарении  $\text{Cl}_2$ . Матвеев К. И., Уваров О. В., Жаворонков Н. М. «Ж. физ. хим.», 1960, 34, № 9, 2123.—На основе ранее описанной методики (РЖХим, 1960, № 2, 3921) изучена температурная зависимость коэф. разделения а изотопов  $\text{Cl}_2$  при равновесном испарении мол.  $\text{Cl}_2$ . Показано, что разделение изотопов хлора методом ректификации нецелесообразно из-за малой величины а ( $1,0015-1,0010$ ).

Р. Анстоу  
**5Б441.** Исследование получения, разделения и очистки тантала и ниобия, в частности электролитическим путем. I. Определение Ta и Nb с помощью радионуклидов этих элементов. Grandjean Ph., Lerch P., Monnier R. Recherches sur l'obtention, la séparation et la purification du tantalum et du niobium, notamment par voie électrolytique. I. Dosage du Ta et du Nb au moyen de radio-isotopes de ces éléments. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 3, 848-852 (франц.; реф. англ.).—Описана два радиохим. метода колич. определения Ta и Nb с использованием  $\text{Ta}^{182}$  и  $\text{Nb}^{95}$ . При наличии лишь одного из этих изотопов определение ведется по интенсивности  $\gamma$ -излучения на сцинтилляционном счетчике. При одновременном определении Ta

и Nb анализ ведется по спектрам  $\gamma$ -излучения. Ошибка при определении одного элемента с использованием препаратов Ta и Nb активностью по  $1 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ юри составляет  $\sim 2-3\%$ . При определении смеси элементов с использованием  $6 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ юри Ta<sup>182</sup> и  $8 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ юри Nb<sup>95</sup> ошибка составляет  $5-20\%$ . Е. Б.

**5Б442. Разделение радия и бария при электролизе на ртутном катоде.** Константинов Б. П., Киселев Б. П., Скребцов Г. П. «Радиохимия», 1960, 2, № 1, 50-56. — Изучена зависимость коэф. разделения (а) Ва и Ра при электролизе на Hg-катоде. После разложения полученной амальгамы соляной к-той р-р анализировали на Ва весовым методом, а на Ра — радиохимически. При малой плотности тока  $i$   $a = 50$ , при  $i = 2000$   $a/m^2$   $a = 8$ , при  $i = 10000$   $a/m^2$   $a = 4$  (в 1 н. BaCl<sub>2</sub>, содержащем  $10^{-4}\%$  Ра). Чем выше общая конц-ия р-ра, тем больше а, причем а практически не зависит от т-ры и не меняется при замене хлоридного р-ра р-ром гидроокисей. С. Жданов

**5Б443. Метод разделения изотопов соля III. Разделение изотопов урана.** Becker E. W., Schütte R. Das Trenndüsenverfahren. III. Entschärfung der Uranisotopie. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 4, 336-347 (нем.). — Приведены результаты опытов по разделению изотопов U при истечении через сопло при низких давлениях порядка  $10^{-1}-10$  мм рт. ст. Испытаны три конструкции, в которых при длине сопла 15 мм ширина сопла 0,045-0,085 мм, ширина диафрагмы, которая выделяет центральную часть вытекающего потока, 0,19-0,29 мм и расстояние между соплом и диафрагмой 0,08-0,11 мм. Для опытов использовали UF<sub>6</sub>, подаваемый в сопло из баллона с тонкой регулировкой давления. Изотопный анализ проводили на масс-спектрометре по ионам UF<sub>3</sub><sup>+</sup> при давл. (2-5)  $\cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Т-ры опытов 21 и 152°. Макс. коэф. обогащения  $\epsilon$  равен  $4,3 \cdot 10^{-3}$ . Величина  $\epsilon$  уменьшается с ростом давления на входе, причем падение меньше при высоких т-рах, и с увеличением давления на диафрагму до 2-6 мм рт. ст. Миним. уд. объем, равный  $0,48 \cdot 10^6$  RT/мм рт. ст., получен при давлении на входе 20,9 мм рт. ст. и т-ре 152°. При этом миним. уд. работа изотермич. сжатия составляет  $1,48 \cdot 10^{-6}$  RT. Сообщение II см. РЖХим, 1958, № 13, 42466. К. С.

**5Б444. Расчет констант равновесия некоторых реакций изотопного обмена, происходящих с участием N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Monse E. U. Calculation of equilibrium constants for several isotope exchange reactions involving N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 312-314 (англ.). — Рассчитаны основные колебательные частоты (KЧ) изотопных молекул N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>4</sub><sup>16</sup>, N<sub>2</sub><sup>15</sup>O<sub>4</sub><sup>16</sup>, N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>4</sub><sup>18</sup>, N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>4</sub><sup>16</sup>. Полученные значения KЧ, вместе с опубликованными KЧ для N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>, N<sub>2</sub><sup>15</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>, N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>, N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>, использованы для расчета констант равновесия р-ций изотопного обмена по N и по O между отдельными оксидами азота. Приведена таблица значений KЧ всех изотопных молекул N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub>, а также таблица констант равновесия р-ций. С. Каталяников

**5Б445. Гомогенный и гетерогенный изотопный обмен Fe<sup>2+</sup> — Fe<sup>3+</sup>.** Lieser K. H., Schroeder H. Homogener und heterogener Isotopenaustausch Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 1-2, 98-103 (нем.; рез. англ.). — Исследовался изотопный обмен (ИО) в окислительно-восстановительных системах: Fe<sup>2+</sup> — Fe<sup>3+</sup> (система I) и Fe<sup>2+</sup> — твердый Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (система II) в р-рах HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ион Fe<sup>2+</sup> вводили в р-р в виде изотопа Fe<sup>69</sup> с активностью 10  $\mu$ юри/г. Конц-ия ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в р-рах равна  $10^{-4}$  моль/л. После р-ции ИО ион Fe<sup>3+</sup> из обеих систем экстрагировали, обрабатывая р-ры: CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (рН 6),  $\alpha$ , $\alpha$ -дипиридилном и ацетилацетоном. Содержание ионов Fe<sup>2+</sup> в водн. фазе и Fe<sup>3+</sup> в органич. фазе определяли колориметрически. О степени ИО судили по активности фаз. Установлено, что ИО системы I в 0,5 М

р-ре HClO<sub>4</sub> проходит с измеримой скоростью при 20°. ИО в 1 М р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при миним. времени контакта 1 мин. идет в 10 раз быстрее, чем в HClO<sub>4</sub>. Добавление ионов SCN<sup>-</sup> не влияет на скорость ИО. Предполагается, что ИО в системе I в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протекает путем передачи электронов через атомы Н по водородным связям ионов HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. В системе II ИО проходит с одинаковой скоростью в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub>, линейно зависит от степени окисления Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup> и пропорционален корню квадратному из конц-ии ионов Fe<sup>2+</sup> в р-ре. Обсуждается механизм ИО в системе II. Наиболее вероятным, по мнению авторов, является непосредственный переход электронов с одного реагирующего иона на другой по схеме: Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>, что согласуется с теорией окислительно-восстановительных р-ций с переходом электрона, предложенной ранее (РЖХим, 1957, № 6, 18552; № 22, 71141). Г. Анорова

**5Б446. К вопросу о получении азulenов, меченных дейтерием.** Treibs W., Schmidt A., Rudolph A., Schneider H. — J. Über die Deuterierung von Azulen. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1960, 214, № 5-6, 358-360 (нем.). — Изучена подвижность атомов Н в молекуле азулена (I) при помощи изотопного обмена (ИО) между I и различными соединениями, содержащими D. После р-ции ИО меченые I выделяли экстракцией низкокипящими р-рителями и очищали хроматографически. Степень обмена I определяли отношением числа атомов D к 1 моль I. При нагревании I с 10%-ной D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (или D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при т-ре 100° в течение 10 час. обнаружен ИО атомов Н в положениях 1,3 молекулы I. ИО двух атомов Н наблюдался в системах азулен-d<sub>2</sub>-(1,3) — анилин-d<sub>5</sub> или метиланилин-(—NO—CD<sub>3</sub>). При нагревании смеси азулена-D-(1,3) (степень обмена 1,6) с пиперидином-(N—D) (мол. соотношение 1:50) при т-ре 200° в течение 160 час. обнаружено перемещение атомов D и получен меченый I с более высокой степенью обмена, равной 2,4. Найденные различия в ИК-спектре и в степени обмена азулена-d<sub>2</sub>-(1,3) и полученного меченого I указывают, по-видимому, на более полный ИО атомов Н в молекуле I. Г. Анорова

**5Б447. Соединения меченные тритием. III. Альдозы (1-Т).** Isbell H. S., Frush H. L., Holt N. B., Moyer J. D. Tritium-labeled compounds. III. Aldoses — I-t. «J. Res. Nat. Bur. Standards», 1960, A64, № 2, 177-180 (англ.). — Меченые препараты альдоз синтезированы восстановлением соответствующих лактонов глюконовых к-т действием LiBT, в р-ре пиридина либо амальгамой Na в р-ре T<sub>2</sub>O. Полученную смесь альдозы и многоатомного спирта разделяли дробной рекристаллизацией или хроматографией на бумаге. Восстановлением лактона LiBT, синтезированные соединения (даны в-во, выход, в %, активность, в  $\mu$ юри/мг):  $\beta$ -D-арабиноза, 17,3; 0,0613;  $\alpha$ -D-ксилоза, 35,7; 0,1180; D-рибоза, 8,7; 0,0315;  $\alpha$ -D-глюкоза, 52,8; 0,160;  $\alpha$ -D-галактоза, 25,2; 0,0849;  $\alpha$ -D-манноза, 19,7; 0,0688;  $\alpha$ -L-рамноза (гидрат), 21,4; 0,0732;  $\beta$ -мальтоза (гидрат), 44,4; 0,119;  $\alpha$ -лактоза (гидрат), 50,9; 0,131. Р-цией лактонов с амальгамой Na получены альдозы с выходом 50-75%, но с меньшей активностью благодаря изотопному обмену Н — Т между T<sub>2</sub>O и лактоном. Положение метки определяли путем окисления глюкозы бромом в водн. р-ре. Полученная D-глюконовая к-та не имела радиоактивности, что подтверждает положение 1-Т в альдозах. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 22, 87686. Г. Анорова

**5Б448. Радиохимические методы анализа. Метод меченых атомов и метод изотопного разбавления.** Forsberg Hans G. Radioaktiva analysmetoder. Spårämnesmetoder och isotoputspädningsanalys. «Svensk kem. tidskr.», 1960, 72, № 8, 527-536 (шведск.; рез. англ.). — Обзор. Кратко изложены некоторые методы анализа и их практич. применение. Библ. 75 назв. Р. А.

5Б449. Прецизионная фазово-контрастная рефрактометрия и ее использование для анализа смесей тяжелой и легкой воды. Djurle Erik. Precision phase contrast refractometry and its application to heavy light water. «Arkiv fys.», 1960, 17, № 1, 1—59 (англ.).—Подробно описан спец. рефрактометр для прецизионных измерений показателя преломления с предельной точностью  $3 \cdot 10^{-8}$ ; приведены конструкции монохроматора, фотометра, кювет и др. Измерена разность показателей преломления  $\Delta n$  для легкой и тяжелой воды при 20,03 и 21,65°. Для определения избыточной по сравнению со стандартом конц-ии дейтерия в воде  $x$  установлены соотношения: для  $\lambda$  5461 Å —  $\Delta n \cdot 10^7 = x \cdot 48\,662x - 143x^2$  и для  $\lambda$  4358 Å —  $\Delta n \cdot 10^7 = x \cdot 48\,662x - 143x^2$  и для  $\lambda$  4358 Å —  $\Delta n \cdot 10^7 = x \cdot 48\,662x - 143x^2$ , справедливые для 20,03°. Предложены ур-ния для учета влияния т-ры измерения на показатель преломления. Показано, что в области низких конц-ий тяжелой воды рефрактометр обеспечивает точность 0,002 мол.%, в области высоких конц-ий 0,02 мол.%.  
К. Сакодынский

5Б450. Изотопный анализ кремния по отрицательным ионам на масс-спектрометре с твердым источником. Newton D. C., Sanders J., Tyrrell A. C. Isotopic analysis of silicon by solid—source mass spectrometry using negative ions. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4738, 683 (англ.).—На масс-спектрометре типа МС-2С с источником для испарения твердых в-в изучен изотопный состав Si в щел. силикатах. Измерение проведено по отрицательным ионам  $\text{SiO}_3^-$  при отношении  $m/e$  (массы изотопа к заряду) 76, 77, 78 и показано, что лучшие результаты дает силикат цезия.  
Р. Аистова

5Б451. Спектроскопическое определение изотопного состава углерода. Зайдель А. Н., Островская Г. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, 9, № 2, 137—141.—Для определения изотопного состава (ИС) углерода (в виде  $\text{CH}_4$ ) разработан спектральный метод, основанный на фотоэлектрич. измерениях интенсивностей полос  $\text{C}^{13}\text{O}$  и  $\text{C}^{12}\text{O}$  с квантом в 4123,6 Å для полос молекулы  $\text{C}^{12}\text{O}$  (сдвигение полос составляет 8,2 Å). Анализ производили на установке, описанной ранее (РЖФиз, 1960, № 6, 15518), в применении к анализу ИС водорода. Возбуждение спектра осуществлялось в безэлектродном высокочастотном разряде. Наличие примесей в анализируемом газе приводит к наложению полос N на соответствующие полосы CO. Разработана методика учета примесей N и показано, что величина поправок зависит главным образом от общего давления газа в разрядной трубке. Подобраны оптимальные условия проведения анализа в присутствии кислорода ( $p$  2,2 мм рт. ст. при конц-ии  $\text{O}_2 > 50\%$ ). Для проведения анализов необходим градуировочный график. Относительная ошибка определения 5—7% и 2—3% при конц-ях  $\text{C}^{13}$  1—5% и 10—60% соответственно. Расход газа на анализ 0,10—0,20 см<sup>3</sup> при нормальных условиях. Время анализа 10—15 мин. Предполагается, что метод анализа может быть использован для любого газообразного соединения углерода.  
С. Катальников

5Б452. О некоторых применениях метода совпадений в ядерной спектроскопии. Берлович Э. Е. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 3, 336—349.—Рассмотрены некоторые применения метода совпадений в исследованиях по ядерной спектроскопии: двойной сцинтилляционный спектрометр совпадений, двойной магнитный спектрометр совпадений и двойной  $\beta\gamma$ -спектрометр совпадений.  
В. Комиссарова

5Б453. Спектроскопия по принципу серого клина как новый метод в радиохимии. Schulz J. Die Graukeil-Spektroskopie als neues Hilfsmittel in der Radiochemie. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, 32, № 7, 453—454 (нем.; рез. франц., англ.).—Импульсы (И) от детектора излучения задерживаются и формируются в столбобраз-

ные И с амплитудой, пропорциональной энергии регистрируемых частиц. И подаются на трубку осциллографа, где они выглядят как серия параллельных линий. Яркость линии в среднем тем ярче, чем больше частота появления И с данной амплитудой. С экрана осциллографа через серый клин получают контрастную фотографию. Серая полоска, разделяющая черное и белое поля на фотографии, очерчивает форму амплитудного спектра. И. Энергия определяется с точностью до 2%, а интенсивность — путем сравнения со стандартными препаратами — до 5%. Метод серого клина позволяет исследовать более слабые источники и за меньшее время.  
И. Кедрим-Марку

5Б454. Некоторые методы подготовки образцов радиоактивных веществ для бета-спектроскопии. Parker W., De Croës M., Sevier K., Jr. Some methods in the preparation of radio-active materials for use in beta-spectroscopy. «Nucl. Instrum. and Methods», 1960, 7, № 1, 22—36 (англ.).—Обзор. Библ. 55 назв.  
В. Левин

5Б455. Изготовление мишеней из изотопов для ядерных исследований. Бондарь А. Д., Емлянов А. С., Ключарев А. П., Лишенко Л. Г., Медяник В. Н., Николайчук А. Д., Шалаева О. Е. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, 24, № 7, 929—933.—Описывается получение фольг толщиной 1—20 мкм тремя методами: электролитич. осаждением, испарением в вакууме непосредственным нагревом и термич. диссоциацией. Электролитич. осаждением были получены фольги Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Mn, Fe, Ag, Cr, Pb, Sn. Приведены составы электролитов и режим электролиза для каждого элемента. Фольги Ge и Be получались при испарении Ge и Be на Ta в вакууме непосредственным нагревом. Снижение потерь испаряемого изотопа достигалось с помощью особой конструкции мишеней. Подробно описано получение фольг Zr, Ti и Sr термич. диссоциацией йодидов этих элементов.  
В. Громов

5Б456. Измерение скорости распада  $4\pi$ -счетчик. Сообщение V. Дальнейшие исследования поглощения и рассеяния  $\beta$ -излучения. Yaffe L., Fishman J. B. Disintegration rate determination by  $4\pi$ -counting. Part V. Further studies on absorption and scattering of  $\beta$ -radiation. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 7, 1113—1121 (англ.).—Исследовано поглощение и обратное рассеяние  $\beta$ -частиц от подложки источника из полимера пропорциональном  $4\pi$ -счетчике. Использовали  $\beta$ -излучение  $\text{Tl}^{201}$ ,  $\text{Ni}^{63}$ ,  $\text{S}^{35}$ ,  $\text{Ti}^{204}$  и  $\text{P}^{32}$ . Толщина подложки варьировала от 5  $\mu\text{cm}^2$  до 250  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Исследовали зависимость от толщины подложки скорости света и обеих половинных счетчика, отдельно к каждой половине, и числа совпадений. При малой толщине из-за однократных рассеяний мягких  $\beta$ -частиц обратное рассеяние тем больше, чем меньше энергия  $\beta$ -спектра  $E$ ; при большой толщине, для многократного диффузного рассеяния картина обратная. Промежуточная область кратных рассеяний тем шире, чем выше  $E$ . Обратное рассеяние достигает насыщения при толщине подложки в 0,2 максим. пробега  $\beta$ -частиц  $R$ . Получили эмпирич. соотношение для коэф.  $S$  обратного рассеяния при насыщении:  $S = 0,142 + 0,070 \lg E$ , где  $E$  — в Мэв. Коэф.  $S$  много больше, чем в условиях измерения при телесном угле  $< 2\pi$ , из-за вклада очень мягких электронов: показано, что под малыми углами рассеивается больше мягких электронов. Наблюдается заметные скорости счета в половине счетчика, закрытой подложкой толщиной больше  $R$ . Эффективную величину  $Z$  для обратного рассеяния вычисляют по формуле  $Z(\text{эф.}) = (ZnZi^2)/(ZnZi)$ , где  $n$  — число атомов элемента с  $Z = Zi$  в молекулах подложки. Сообщения IV см. РЖХим, 1957, № 22, 71049. И. Кедрим-Марку

5Б457. Влияние амплитудной селекции на временное разрешение сцинтилляционных счетчиков. Kohonen Teuvo. Effect of pulse height selection

on time resolution of scintillation counters. «Nucl. Instrum. and Methods», 1960, 7, № 1, 37—41 (англ.).—Исследовано влияние амплитудной селекции на временное разрешение сцинтилляционных счетчиков. Показано, что амплитудная селекция улучшает временное разрешение счетчиков. Зависимость временного разрешения от амплитудной селекции описывается уравнением  $\tau = 1 - e^{-k \cdot A}$ , где  $\tau$  — временное разрешение,  $A$  — амплитуда сигнала,  $k$  — коэффициент пропорциональности. Значение  $k$  зависит от типа счетчика и от энергии излучения. Для счетчиков с  $\text{NaI}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,1 до 0,2. Для счетчиков с  $\text{CsI}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,2 до 0,3. Для счетчиков с  $\text{PbI}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,3 до 0,4. Для счетчиков с  $\text{BGO}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,4 до 0,5. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,5 до 0,6. Для счетчиков с  $\text{LiF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,6 до 0,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,7 до 0,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,8 до 0,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 0,9 до 1,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,0 до 1,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,1 до 1,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,2 до 1,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,3 до 1,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,4 до 1,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,5 до 1,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,6 до 1,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,7 до 1,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,8 до 1,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 1,9 до 2,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,0 до 2,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,1 до 2,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,2 до 2,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,3 до 2,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,4 до 2,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,5 до 2,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,6 до 2,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,7 до 2,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,8 до 2,9. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 2,9 до 3,0. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,0 до 3,1. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,1 до 3,2. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,2 до 3,3. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,3 до 3,4. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,4 до 3,5. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,5 до 3,6. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,6 до 3,7. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,7 до 3,8. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,8 до 3,9. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 3,9 до 4,0. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,0 до 4,1. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,1 до 4,2. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,2 до 4,3. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,3 до 4,4. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,4 до 4,5. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,5 до 4,6. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,6 до 4,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,7 до 4,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,8 до 4,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 4,9 до 5,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,0 до 5,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,1 до 5,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,2 до 5,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,3 до 5,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,4 до 5,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,5 до 5,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,6 до 5,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,7 до 5,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,8 до 5,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 5,9 до 6,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,0 до 6,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,1 до 6,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,2 до 6,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,3 до 6,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,4 до 6,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,5 до 6,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,6 до 6,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,7 до 6,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,8 до 6,9. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 6,9 до 7,0. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,0 до 7,1. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,1 до 7,2. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,2 до 7,3. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,3 до 7,4. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,4 до 7,5. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,5 до 7,6. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,6 до 7,7. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,7 до 7,8. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,8 до 7,9. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 7,9 до 8,0. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,0 до 8,1. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,1 до 8,2. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,2 до 8,3. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,3 до 8,4. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,4 до 8,5. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,5 до 8,6. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,6 до 8,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,7 до 8,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,8 до 8,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 8,9 до 9,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,0 до 9,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,1 до 9,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,2 до 9,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,3 до 9,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,4 до 9,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,5 до 9,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,6 до 9,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,7 до 9,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,8 до 9,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 9,9 до 10,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,0 до 10,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,1 до 10,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,2 до 10,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,3 до 10,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,4 до 10,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,5 до 10,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,6 до 10,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,7 до 10,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,8 до 10,9. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 10,9 до 11,0. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,0 до 11,1. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,1 до 11,2. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,2 до 11,3. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,3 до 11,4. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,4 до 11,5. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,5 до 11,6. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,6 до 11,7. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,7 до 11,8. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,8 до 11,9. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 11,9 до 12,0. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,0 до 12,1. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,1 до 12,2. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,2 до 12,3. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,3 до 12,4. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,4 до 12,5. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,5 до 12,6. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,6 до 12,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,7 до 12,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,8 до 12,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 12,9 до 13,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,0 до 13,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,1 до 13,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,2 до 13,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,3 до 13,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,4 до 13,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,5 до 13,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,6 до 13,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,7 до 13,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,8 до 13,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 13,9 до 14,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,0 до 14,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,1 до 14,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,2 до 14,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,3 до 14,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,4 до 14,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,5 до 14,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,6 до 14,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,7 до 14,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,8 до 14,9. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 14,9 до 15,0. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,0 до 15,1. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,1 до 15,2. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,2 до 15,3. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,3 до 15,4. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,4 до 15,5. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,5 до 15,6. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,6 до 15,7. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,7 до 15,8. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,8 до 15,9. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 15,9 до 16,0. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,0 до 16,1. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,1 до 16,2. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,2 до 16,3. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,3 до 16,4. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,4 до 16,5. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,5 до 16,6. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,6 до 16,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,7 до 16,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,8 до 16,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 16,9 до 17,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,0 до 17,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,1 до 17,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,2 до 17,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,3 до 17,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,4 до 17,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,5 до 17,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,6 до 17,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,7 до 17,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,8 до 17,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 17,9 до 18,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,0 до 18,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,1 до 18,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,2 до 18,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,3 до 18,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,4 до 18,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,5 до 18,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,6 до 18,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,7 до 18,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,8 до 18,9. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 18,9 до 19,0. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,0 до 19,1. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,1 до 19,2. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,2 до 19,3. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,3 до 19,4. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,4 до 19,5. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,5 до 19,6. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,6 до 19,7. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,7 до 19,8. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,8 до 19,9. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 19,9 до 20,0. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,0 до 20,1. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,1 до 20,2. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,2 до 20,3. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,3 до 20,4. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,4 до 20,5. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,5 до 20,6. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,6 до 20,7. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,7 до 20,8. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,8 до 20,9. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 20,9 до 21,0. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,0 до 21,1. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,1 до 21,2. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,2 до 21,3. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,3 до 21,4. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,4 до 21,5. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,5 до 21,6. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,6 до 21,7. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,7 до 21,8. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,8 до 21,9. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 21,9 до 22,0. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,0 до 22,1. Для счетчиков с  $\text{SrF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,1 до 22,2. Для счетчиков с  $\text{CaF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,2 до 22,3. Для счетчиков с  $\text{MgF}_2$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,3 до 22,4. Для счетчиков с  $\text{NaF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,4 до 22,5. Для счетчиков с  $\text{KF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,5 до 22,6. Для счетчиков с  $\text{RbF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,6 до 22,7. Для счетчиков с  $\text{CsF}$  кристаллом  $k$  находится в диапазоне от 22,7 до 22,8. Для счетчиков с  $\text{BaF}_2$  кристаллом



on time resolution in scintillation counters. «Suomalais-tiedekaf. toimituks.», 1960, Sar. AVI, № 50, 11 pp., ill. (англ.).—Теория временного разрешения сцинтилляционных счетчиков развита для случая, когда импульсы подвергаются дискриминации. Теория учитывает разброс амплитуд импульсов. Вероятность того, что за время  $t$  из  $N$  фотоэлектронов, созданных сцинтилляцией,  $n$  будет собрано на фотокатоде, равна  $P(n, N) = \alpha^{n-1} (1-\alpha)^{N-n} [(n-1)!(N-n)!]^{-1} F(N)$ . Здесь  $t$  входит в неявном виде через форму импульса  $i(t)$ . При экспоненциальном затухании импульса  $\alpha = 1 - \exp(-t/\tau)$ ,  $F(N) = \int_0^\infty p(R) R^N e^{-R} dR$ . Начальное распределение импульсов по амплитудам не влияет на стандартную ошибку  $t$ . При  $n \ll N$  предлагаемая теория не отличается от прежней, но если  $n = N/2$ , то по новой теории амплитудная селекция улучшает временное разрешение на  $2^{1/2}$ .

И. Кеури-Марку

5Б458. Стандартный бета-излучатель для углерода  $C^{14}$ —бензойная кислота-(7- $C^{14}$ ) в толуоле, для жидких сцинтилляционных счетчиков. Marlow W. F., Medlock R. W. A carbon-14 beta-ray standard, benzoic acid- $C^{14}$  in toluene, for liquid scintillation counters. «J. Res. Nat. Bur. Standards», 1960, A64, № 2, 143—146 (англ.).—Для измерения активности методом жидких сцинтилляторов изготовлены стандартные образцы из  $C_6H_5COOH$ -(7- $C^{14}$ ) (I) в толуоле. 70 мг сухой I (~0,77 мкюри  $C^{14}$ ) растворяли в 1,5 л свеженепрегнанной фракции (109,8—110,6°) толуола. Р-р порциями по 3 мл переносили в спец. ампулы. Активность I была определена путем колич. сжигания его проб до  $C^{14}O_2$  в кислородной бомбе и измерения активности выделяемого  $C^{14}O_2$  позитронной камерой. Результаты измерений сравнены с величинами активности  $C^{14}O_2$ , выделенного из стандартного образца  $Na_2C^{14}O_3$ .

Л. Шубякова

5Б459. Активационный анализ с помощью короткоживущих ядер. II—III. Nakai Toshio, Yajima Seishi, Okada Minoru, Shiba Koreyuki, Moki Teruto mi. «Нихон какаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 1, 104—109, A7 (японск.; рез. англ.).—Активационный анализ использовался для одновременного определения содержания V и Al в графите по активности  $AP^{51}$  и  $V^{52}$  и содержания Se в сере и серных соединениях по активности  $Se^{77m}$ . Образцы облучались в нейтронном потоке  $3 \cdot 10^{11}$  нейтрон/см<sup>2</sup> сек. Хим. разделение не производилось. Идентификация активных ядер и определение их содержания производилось с помощью сцинтилляционного  $\gamma$ -спектрометра с большим кристаллом NaI. Метод позволяет определять содержание указанных примесей в кол-ве ~1 атом на  $10^9$  атомов образца. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 3, 8873.

О. Брилль

5Б460. Простой метод определения удельной активности фосфатных препаратов. Антошевский Р., Кышлы Я. С. «Радиохимия», 1960, 2, № 4, 506—507.—Предложен простой метод определения уд. активности фосфатных препаратов посредством хроматографии на бумаге путем измерения поверхности пятна и определения активности его торцовым счетчиком. Хроматографич. бумага смачивается 15%-ным водн. р-ром  $(NH_4)_2MoO_4$ , затем после просушки 4%-ным р-ром хлоридрата хинолина бумагу зажимают между стеклянными пластинками и приводят в контакт с исследуемым р-ром, который создает на ней желтое пятно. Поверхность последнего пропорциональна кол-ву фосфора. Чувствительность метода составляет несколько распадов в минуту в 0,5—30  $\gamma$  фосфора.

Р. Анстова

5Б461. Определение содержания урана и тория в их соединениях с помощью измерений гамма-излуче-

ния. Korvezee A. E., Miss. The determination of uranium and of thorium in their compounds by gamma radiation measurements. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 6, 617—621 (англ.).—Сравнявая  $\gamma$ -излучение от неизвестного образца и от известного кол-ва U (или Th), можно определить содержание U (или Th) в образце. Для этого измеряют  $\gamma$ -излучение дочерних продуктов U в области 60—95 кэв, используя сцинтилляционный спектрометр. При нарушении радиоактивного равновесия (напр., после обогащения U) будут постепенно накапливаться  $UX_1 + UX_2$  и  $UY$  до равновесных концентраций, устанавливающихся через полгода. В этом случае рекомендуется провести два измерения с интервалом 1—2 недели; полученные значения позволяют вычислить равновесную интенсивность  $\gamma$ -излучения образца. При намерениях образцов с Th определение содержания Th затруднено, если радиоактивное равновесие нарушено и степень неравновесности неизвестна. В этом случае наблюдается распад  $RdTh$  с  $T_{1/2} = 1,90$  лет и накопление  $MsTh_1 + MsTh_2$  с  $T_{1/2} = 6,7$  лет и  $ThX$  с  $T_{1/2} = 3,64$  дня. Если известно, что образец не подвергался воздействиям более 14 лет, по содержанию  $MsTh$  и  $ThX$  (с дочерними продуктами) в образце можно вычислить равновесную интенсивность  $\gamma$ -излучения, а следовательно, содержание Th.

И. Кеури-Маркус

5Б462. Радиография при помощи методов отдачи. Jech Cest mír. Radiografie zpětně odraženými atomy. «Českosl. časop. fys.», 1960, A10, № 4, 294—296 (чешск.; рез. русск., англ.).—Ранее описанный источник радиоактивных атомов отдачи, полученный путем однородного поверхностного насыщения стеклянной пластинки радием (РЖХим, 1957, № 12, 40534), использовался для целей радиографии. Исследуемый объект зажимался в вакууме между источником и собирающей стеклянной пластинкой и выдерживался в течение 1 часа. Затем снималась в вакууме автордиограмма собирающей пластинки на фотопленке Agfa Laue. Продолжительность экспозиции до 4 час. при активности источника 0,05 мкюри/см<sup>2</sup>. Установлено, что предложенный метод может быть использован для контроля однородности и толщины образцов в пределах 1—10  $\gamma$ /см<sup>2</sup>.

Б. Каплан

5Б463. Разделение изотопов бора методом химического обмена. Макаров А. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1960

См. также: Ядерные свойства 5Б11—5Б50, 5Б475. Введение в молекулу 5Б74, 5Б141, 5Б160, 5Б180, 5Б314. Изотопные эффекты 5Б398, 5Б494, 5Б532, 5Б554. Изотопный обмен 5Б628, 5Б47. Химия радиоактивных элементов 5Б481, 5Б493, 5Б518, 5Б538, 5Б539, 5Б611, 5Б671, 5Б672, 5Б799, 5Б841, 5Б847, 5Б4, 5Б13, 5Б25, 5Б30, 5Б31, 5Б48, 5Б53, 5Б56, 5Д42, 5Д51, 5Д64, 5Д78, 5Д79, 5Д81—5Д84, 5Д94, 5Д125, 5Д130. Приборы с радиоактивными датчиками 5Е76. Применение в исследовании кинетики и механизма р-ций: 5Б572, 5Б731, 5Б752; строение хим. соединений 5Б705, 5Б42; в физ.-хим. исследованиях 5Б693, 5Б737, 5Б774; в биохимии 5С3, 5С26, 5С27, 5С189, 5С238, 5С277, 5С282, 5С284, 5С291, 5С303, 5С326, 5С327, 5С330, 5С339, 5С340, 5С341, 5С346, 5С352, 5С357, 5С372, 5С372, 5С400, 5С426, 5С428, 5С435, 5С437—5С439, 5С443, 5С444, 5С446, 5С455, 5С464, 5С506, 5С507, 5С513, 5С515, 5С517, 5С621, 5С624, 5С644, 5С645, 5С648, 5С649, 5С651, 5С652, 5С679, 5С684, 5С691, 5С692, 5С694, 5С700, 5С718, 5С733, 5С734, 5С739, 5С769, 5С792, 5С799, 5С820, 5С842, 5С860, 5С869, 5С873, 5С874, 5С876, 5С880, 5С885, 5С891, 5С900, 5С939, 5С940, 5С954, 5С969, 5С970, 5С990, 5С997, 5С1032, 5С1033, 5С1066, 5С1067, 5С1111, 5С1112—5С1114, 5С1117, 5С1131, 5С1146, 5С1296, 5С1303, 5С1349, 5С1362, 5С1364, 5С1367, 5С1391, 5С1393, 5С1401, 5С1404, 5С1500, 5С1512, 5С1562, 5С1568, 5С1576, 5С1578, 5С1579, 5С1584, 5С1588; в пром-сти 5И152—5И154, 5И176, 5И177, 5Н293. Хим.-технологич. вопросы ядерной

техники 5K1—5K17. Изотопы в геохимии и космохимии 5Г2—5Г4, 5Г6, 5Г10, 5Г27, 5Г116, 5Г125—5Г127, 5Г145. Защита от излучений, 5Б873, 5И389—5И405, 5И451, 5И452. Радиоактивные отходы 5И299—5И301, 5И332, 5И354, 5И355. Аппаратура для работы с изотопами 5Д147, 5Н41—5Е43, 5Е58, 5Е81

# ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Редакторы Д. Л. Агеева, В. А. Соколов

**5Б464. Необратимые кооперативные явления.** Kikuchi Ryoichi. Irreversible cooperative phenomena. «Ann. Phys. (USA)», 1960, 10, № 1, 127—151 (англ.).—Траекторией системы названо изменение системы в течение короткого интервала времени  $\tau$ . Рассматривается ансамбль из  $N$  идентичных систем, процесс изменения состояния которых является марковским. Пусть  $NP_{rs}(t; t + \tau)$  — число систем, которые находятся в состоянии  $r$  в момент времени  $t$  и переходят в состояние  $s$  к моменту  $t + \tau$ . Величины  $P_{rs}(t; t + \tau)$  названы параметрами траектории. Вероятность траектории  $g(t; t + \tau)$  выражена в зависимости от параметров траектории. Величина  $k \ln g(t; t + \tau)$  складывается из трех частей, смысл каждой из которых выяснен. Наиболее вероятная траектория определяется путем максимизации  $g(t; t + \tau)$  по отношению к параметрам траектории. Полученное выражение согласуется с представлениями термодинамики необратимых процессов, обычно получаемыми на основе интуитивных соображений: принципом детального равновесия, соотношениями взаимности Онзагера и минимальностью скорости возникновения энтропии в стационарном состоянии. Метод применен к необратимому изотермич. приближению к состоянию равновесия частично упорядоченного сплава; использована парная аппроксимация метода вариации групп. Вычислена скорость изменения параметров ближнего и дальнего порядка. В предельном случае теория точно приводит к равновесным свойствам сплавов в приближении Бете. Обсуждается приложение теории к идеальным газам Ферми и Бозе.

**5Б465. Некоторые проблемы, связанные с определением тепла переноса для бинарных жидких систем.** Tyrell H. J. V. Some problems associated with the definition of the heat of transfer for binary liquid systems. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 6, 770—775 (англ.).—Понятие «тепла переноса» в прошлом без согласования использовалось при интерпретации эксперим. данных в рамках термодинамики необратимых процессов, в связи с коэф. Сорэ, а также при обсуждении соотношения этого понятия с другими мол. свойствами жидкости. В настоящей работе кратко обсуждается связь понятия тепла переноса, определенного на основе термодинамики необратимых процессов, с первоначальным определением (Eastman «J. Amer. Chem. Soc.», 1926, 48, 1482; 1927, 49, 794; 1928, 50, 283). Обсуждение используется для выяснения связи между теплом переноса, коэф. Сорэ и коэф. активности, а также для сопоставления существующих теорий тепла переноса в бинарных жидких системах.

**5Б466. Статистико-механическая теория коэффициентов диффузии для бинарных жидких растворов.** Bearman Richard J. Statistical mechanical theory of the diffusion coefficients in binary liquid solutions. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1308—1313 (англ.).—Излагается феноменологич. теория взаимной диффузии и самодиффузии для бинарных жидких р-ров. Результаты предыдущих работ (РЖХим, 1958, № 24, 80617;

1959, № 24, 85432; 1960, № 3, 8404) использованы для построения статистич. теории диффузии, основанной на следующих предположениях: 1) движение молекул описывается законами классич. механики, а взаимодействие их — парными потенциалами, зависящими только от расстояния между центрами масс молекул; 2) путем введения коэф. трения силы парного взаимодействия между молекулами линейно связываются с их скоростями; тем самым не принимаются во внимание неравновесные возмущения функций распределения; 3) по аналогии с теорией регулярных р-ров считается, что функция радиального распределения не зависит от состава. Получены ур-ния, описывающие зависимость коэф. трения и коэф. диффузии от состава. Для регулярных р-ров отношение двух коэф. самодиффузии обратно отношению соответствующих мол. объемов. По смыслу исходных предположений теория применима главным образом к сжиженным инертным газам, однако, как показало сопоставление с данными о системе этилийодид — *n*-бутилбромид (РЖХим, 1957, № 9, 30091), для сложных молекул могут получаться величины, близкие к экспериментальным.

**5Б467. О связи между термодинамической устойчивостью системы и кинетикой идущих в ней процессов.** Семенченко В. К. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1384—1385.—Потоком термодинамич. координат  $x_i$  названо произведение плотности этой координаты на вектор скорости, с которой она движется. Считается, что поток  $j_x$  пропорционален градиенту сопряженной с  $x_i$  силы  $X_i$  (приближение Фурье):  $j_x = L_{ix} \text{grad} X_i$ . С учетом изложенных ранее соображений (Семенченко В. К. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 1461) получена общая ф-ла для кинетич. коэф. как функции флуктуаций:  $L_{ii}(\partial X_i / \partial x_i) = L_{ik} k T / (q_i - \bar{q}_i)^2$ , которая показывает, что рост флуктуаций всегда уменьшает значение кинетич. коэф. Обсуждается связь между кинетикой процесса и устойчивостью той системы, в которой он происходит, для двух случаев: предельно устойчивого (РЖХим, 1960, № 2, 3934; 3935; № 14, 56177) и лежащего на нижней границе устойчивости (спинодаль, критич. точка), когда детерминант устойчивости и все изодинамич. коэф. устойчивости равны нулю.

**5Б468. О понятии энтропии в статистической механике.** Kawasaki Kyozi. An entropy concept in statistical mechanics. «Progr. Theoret. Phys.», 1960, 23, № 4, 755—757 (англ.).—Определение энтропии, основанное на сопоставлении «больших» и «малых» ячеек в фазовом пространстве (Tolman R. C. «Principles of statistical mechanics. Oxford, 1938»), подвергалось критике в связи с явлением спинового хаза (РЖФиз, 1960, № 3, 5776). Дается новое определение энтропии, свободное от указанных Блаттом недостатков. Определение основано на рассмотрении наблюдателей, получающих в последовательные моменты времени максимум информации (в смысле теории информации) о состоянии системы.

**5Б469. Об одночастичной функции Грина в квантовой статистической механике.** Balian Roger, De Dominicis Cyano. Sur la fonction de Green à une particule en mécanique statistique quantique. «Nucl. Phys.», 1960, 16, № 3, 502—517 (франц.; рез. англ.).—Исследуются некоторые аналитич. свойства массового оператора в рамках теории возмущений. Путем аналитич. продолжения получена простая форма одночастичной функции Грина для большого канонич. ансамбля. Рассмотрено приближение, в котором энергии, знаменатели равны. В этом приближении все величины, представляющие интерес, можно представить диаграммами аналогично тому, как это делается для основного состояния системы  $N$  частиц. Исследуется окончательно выражение для «локальных» виральных коэф., в особенности в связи с теорией ферми-

жидкости с использо-

5Б470. и свободной treatment energy. Точное и распредел. № 7, 16693. изложенным 3809; № 1 с ф-лой С. корреляции сания фаз свободной го прибли основными № 18, 6. Кирквуд 5Б471.

шого числ Ground-st Rev.», 196 критикует энерги (РЖФиз, № 11, 246 ствия фер в термод лжения отличной мам, рас Голдстоу возникаю перехода состояния соответс Исключе ная одно действия ются пр Голдстоу 5Б472.

применен h a m. Lin cal situat 602 (англ. различие в модели 5Б471), у данным по ряду действия ным при энергии ностью в тожнаа параметр этого па 5Б473. ядерном von Spin l. «Ann. статисти Путем ловых с лом и в ном и в понятий мых пре ранее от № 11, 2 процесс

жидкости Ландау. Обсуждаются трудности, связанные с использованием дискретного спектра энергий.

**5Б470.** Точный расчет функций корреляции частиц и свободной энергии. Meeron E. *manuel. Exact treatment of particle correlation functions and free energy.* «Physica», 1960, 26, № 6, 445—448 (англ.). Точное интегральное ур-ние для бинарной функции распределения, опубликованное ранее (РЖФиз, 1960, № 7, 16693), выведено более коротким путем методом, изложенным в других работах (РЖХим, 1959, № 2, 3809; № 18, 63666). Обсуждается связь этого ур-ния с ф-лой Орнштейна — Цернике для функции прямой корреляции. Отмечается важность этой связи для описания фазовых переходов. Получена точная ф-ла для свободной энергии. Обсуждается связь конволютивного приближения, полученного путем пренебрежения основными диаграммами (РЖХим, 1959, № 2, 3809; № 18, 63666), с суперпозиционным приближением Кирквуда и с разложением по узлам. Резюме автора

**5Б471.** Энергия основного состояния системы большого числа фермионов. Kohn W., Luttinger J. M. *Ground-state energy of a many-fermion system.* «Phys. Rev.», 1960, 118, № 1, 41—45 (англ.). Обсуждается и критикуется разложение Бракнера — Голдстоуна для энергии основного состояния системы фермионов (РЖФиз, 1958, № 2, 2670; № 8, 17268; № 10, 23238; 23239; № 11, 24686). Предполагается, что энергия взаимодействия фермионов пропорциональна малому параметру, и термодинамич. функции системы ищутся в виде разложения по степеням этого параметра. Т-ра считается отличной от нуля, и в разложении наряду с диаграммами, рассматриваемыми в разложении Бракнера — Голдстоуна, учитываются также диаграммы, которые возникают из-за ненулевой т-ры. После предельного перехода к нулевой т-ре ф-ла для энергии основного состояния оказывается отличной во втором порядке от соответствующей ф-лы теории Бракнера — Голдстоуна. Исключением является случай, когда как невозможная одночастичная энергия, так и потенциал взаимодействия сферически симметричны. Кратко обсуждаются причины некорректности теории Бракнера — Голдстоуна.

**5Б472.** Разложение по связанным диаграммам в применении к несферическому случаю. Klein Abraham. *Linked cluster expansion applicable to nonspherical situations.* «Phys. Rev. Letters», 1960, 4, № 12, 601—602 (англ.). В связи с сообщением о неприменимости разложения Бракнера — Голдстоуна к системам частиц, взаимодействующих с несферич. потенциалом (см. реф. 5Б471), указывается, что вывод разложения по связанным диаграммам в форме Бракнера — Голдстоуна по ряду соображений не годится для несферич. взаимодействия. Разложение Голдстоуна оказывается возможным применить к гамильтониану, в котором к кинетич. энергии добавляется член, обусловленный несферичностью взаимодействия, а возмущающая часть гамильтониана содержит наряду с членом, пропорциональным параметру взаимодействия, еще некоторую функцию этого параметра.

**5Б473.** Энтропия спиновых систем при магнитном ядерном резонансе. I. Vojta Günter. *Die Entropie von Spinsystemen bei der magnetischen Kernresonanz.* I. «Ann. Phys.» (DDR), 1960, 6, № 1—2, 31—43 (нем.). — статистике точно рассчитана энтропия некоторых спиновых систем, находящихся одновременно в постоянном и высокочастотном магнитных полях в стационарном и неравновесном состояниях. После обсуждения понятий т-ры и энтропии в термодинамике необратимых процессов автор приходит к выводу, что данное ранее определение энтропии (РЖФиз, 1957, № 6, 14669; № 11, 28117) нельзя переносить на рассматриваемые процессы. Показано, что принцип миним. возрастания

энтропии не применим при исследовании явления магнитного резонанса.

Резюме автора

**5Б474.** Расчет вращательной суммы состояний для молекул в жидкости. Евсеев А. М. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 1148—1149. — Сумму состояний заторможенного вращения молекул в жидкости предлагается вычислить путем приближенного разделения всех молекул на две группы — свободно вращающиеся над барьером и совершающие либрационные гармонич. колебания под барьером.

Е. Никитин

**5Б475.** Распределение плотности уровней ядерного вещества и жидкого  $He^3$ . Bruesckner K. A., Soda Toshio, Anderson Philip W., Morel Pierre. *Level structure of nuclear matter and liquid  $He^3$ .* «Phys. Rev.», 1960, 118, № 5, 1442—1446 (англ.). На основе полученных ранее данных о свойствах К-матрицы (РЖХим, 1958, № 19, 63621; РЖФиз, 1958, № 11, 24686) исследуется возможность сверхтекучести в ядерном в-ве и жидком  $He^3$ . Предложенный ранее формализм (РЖФиз, 1958, № 7, 15409; Боголюбов Н. Н. и др. Новый метод в теории сверхпроводимости. М., АН СССР, 1958) развивается в применении к кооперативным явлениям в системах, частицы которых взаимодействуют в состояниях с произвольным угловым моментом. Обнаружены некоторые особенности свойств поверхности Ферми, обусловленные такими взаимодействиями. Уд. теплоемкость должна быть непрерывной в точке перехода; однако в некоторой степени она отлична от случая  $l=0$ . Приложение результатов к жидкому  $He^3$  свидетельствует о том, что кооперативные явления происходят от взаимодействий в состояниях с  $l=2$  и что т-ра перехода  $\sim 0,1^\circ K$ . В ядерном в-ве взаимодействие  $^1S_0$  очень слабое и, вероятно, является взаимодействием отталкивания на поверхности Ферми. Взаимодействие  $^1D_2$  (притяжение) дает пренебрежимо малый сдвиг энергии. Взаимодействие  $^2S_1$  (притяжение) в ядерном в-ве приводит к появлению энергетич. щели. Результаты свидетельствуют о том, что для конечных ядер со спариванием нуклонов из одной и той же оболочки кооперативные эффекты не полностью аналогичны таким эффектам для ядерного в-ва.

Из резюме авторов

**5Б476.** Применение метода сравнительных измерений в криоскопических определениях степени чистоты веществ. I. II. Plebański T. *Application of comparative measurements to the static cryometric purity test.* I. II. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 3, 117—124; 125—129 (англ.; рез. русск.). — I. Рассматривается применение метода сравнительных криоскопич. измерений для определения степени чистоты в-в. Метод основан на эксперим. определении и сравнении двух кривых замерзания или плавления: одной для исследуемого в-ва А и другой для этого в-ва с добавкой известного кол-ва чистого другого в-ва В. Обе серии измерений производятся в одинаковых дилатометрич. криометрах с одинаковыми кол-вами жидкости. Применяемое в-во В не должно образовывать с А твердые р-ры и по хим. свойствам должно быть подобно основной примеси, содержащейся в А. Получены ур-ния для определения т-р замерзания исследуемого образца, 100%-ного в-ва, конц-н примесей, криоскопич. константы и скрытой теплоты плавления. По сравнению с обычными криоскопич. измерениями точность определения повышается благодаря тому, что вместо кол-ва закристаллизованного в-ва А определяется разность т-р для соответственных точек двух криометрич. кривых, что исключает случайные погрешности.

II. Метод, описанный в сообщении I, применен для определения степени чистоты нафталина, дифенила, бензола и 2-метилнафталина, содержащих от 0,018 до 0,32 мол.% примесей. Определены следующие значения т-ры замерзания абсолютно чистых в-в  $t$  и пер-





ных криволинейными участками в районе крит. точек мицелл (ККМ): 0,35—0,45  $M$  I. По полученным данным построены графики парц. мол. теплоемкости ( $\bar{c}_p$ ) I и парц. уд. теплоемкости  $r$ -рителя ( $\bar{r}$ ) в зависимости от  $T$ , которые также имеют аналогичный ход в районе ККМ. Зависимости ККМ от  $T$ -ры  $\bar{c}_p$  и  $\bar{r}$  от  $T$  трактуются с точки зрения образования «айсберговой» структуры, требующей дополнительной теплоты для ее «плавления» при переходе в мицеллярную структуру в районе ККМ. А. С.

5Б485. К исследованию галидов молибдена. IV. Об определении энтальпии образования ди- и трихлорида молибдена. Шукарев С. А., Василькова И. В., Шарупин Б. Н. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 10, (12—120 (рез. англ.).—В калориметре с изотермич. оболочкой и бомбой Бертола определены теплоты сгорания при 25°  $\text{MoCl}_2$  (I) и  $\text{MoCl}_3$  (II). Описаны получение, очистка и анализ образцов. Калибровка калориметра производилась по теплоте сгорания эталонной бензойной к-ты. Для проверки работы калориметра в нем была определена энтальпия образования ( $\Delta H^\circ$  (обр.))  $\text{MoO}_3$ ; полученное значение  $\Delta H^\circ$  (обр.) =  $-143,28 \pm 0,16$  ккал/моль с точностью 0,25% совпадает с литературными данными. Хим. анализом продуктов р-ции установлено, что при сгорании I и II в калориметрич. бомбе образуется смесь  $\text{MoO}_3$  (III) и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (IV). Соотношение III и IV при сгорании I и II постоянно и кол-во III в продуктах р-ции составляет в среднем 60,0 и 25,2 вес.%. Результаты хим. анализа подтверждаются совпадением  $T$ -р фазовых превращений, полученных из термограмм продуктов сгорания и искусственно приготавленных смесей. Изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) при сгорании I и II до смеси III и IV равны  $-106,8 \pm 0,7$  и  $-80,7 \pm 0,9$  ккал/моль соответственно. Из полученных чисел с учетом  $\Delta H^\circ$  (обр.) III и IV (РЖХим, 1958, № 9, 27850; 1959, № 24, 85251) вычислены  $\Delta H^\circ$  (обр.) I  $-69 \pm 5$  и II  $-83 \pm 4$  ккал/моль. Эти величины в  $\sim 1,5$  раза выше принятых в настоящее время в справочной литературе. Надежность полученных величин подтверждается хорошей взаимной согласованностью  $\Delta H^\circ$  (обр.) хлоридов  $\text{Mo}$ , включая  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$  (РЖХим, 1959, № 24, 85251). Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 6, 21427.

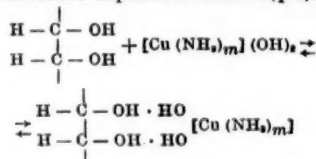
В. Колесов  
5Б486. Термодимия некоторых перхлоратов и перхлорат-иона в водной среде. Birky Merritt M., Nepler Loren G. Thermochemistry of some perchlorates and aqueous perchlorate ion. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 686—687 (англ.).—При 25  $\pm 0,2^\circ$  измерены теплоты растворения в воде  $\text{KClO}_4$  (I),  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (II) и  $\text{LiClO}_4$  (III), равные соответственно:  $12,31 \pm 0,06$ ;  $3,02 \pm 0,07$  и  $-6,31 \pm 0,13$  ккал/моль. По полученным данным (с привлечением литературных) рассчитаны (в ккал/моль) для иона  $\text{ClO}_4^-$  в водн. среде стандартная теплота образования ( $-30,87$ ), парц. мол. энтропия (43,9 энтр. ед.) и свободная энергия образования ( $-2,14$ ); для I, II и III стандартные теплоты образования равны соответственно:  $-103,22$ ;  $-70,63$  и  $-91,11$ , или II: стандартные свободная энергия образования  $-21,02$  ккал/моль, энергия растворения  $-115$  и энтропия 43,6 энтр. ед.

А. Стрельников  
5Б487. Диаграмма энтальпии — концентрация для системы мочевины — вода. Vanerjee S. C., Doraiswamy L. K. Enthalpy-concentration chart for the system urea-water. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 4, 269 (англ.).

5Б488. Расчет равновесного состава газов при горении. Potter Robert L., Vanderkulk Wouter. Computation of the equilibrium composition of burnt gases. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1304—1307 (англ.).—В связи с задачей машинного программирования обсуждается в общем виде проблема расчета равновесного состава многокомпонентной реагирую-

щей смеси. Общий подход к вопросу сходен с изложенным в многочисленных статьях. Показано, что решение задачи упрощается в том случае, когда для газовой фазы сумма мол. долей считается зависимой переменной, а хим. потенциалы считаются независимыми переменными. В частности, законы сохранения связываются с градиентами суммы мол. долей в пространстве хим. потенциалов. Подробно рассмотрен случай идеальных газов. Описан итерационный процесс, приводящий к решению задачи. Дана геометрич. интерпретация. А. Алмазов

5Б489. Термодинамика реакции полигидроксильных соединений с медноаммиачным основанием. I. Взаимодействие этиленгликоля и  $\alpha$ -метилглюкозида с медноаммиачным основанием в растворе. Архипов М. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 2, 352—358.—Методами кондуктометрическим и растворимости определены константы равновесия  $K_p$  р-ции полигидроксильных соединений — этиленгликоля (I) и  $\alpha$ -метилглюкозида (II) с медноаммиачным основанием при 10 и 25°. Величины  $K_p$ , полученные различными методами, хорошо согласуются между собой,  $K_p$  I и II при 25° соответственно равны  $5,3 \cdot 10^{-3}$  и  $8,8 \cdot 10^{-2}$ . На основании  $K_p$  рассчитаны теплоты р-ции  $q$ , стандартные термодинамич. потенциалы  $\Delta Z^\circ$  и изменения энтропии  $\Delta S^\circ$ . Для I  $q = -4,2$  ккал/моль,  $\Delta Z^\circ = -1,0$  ккал/моль,  $\Delta S^\circ = -10,9$  энтр. ед.; для II  $q = -5,4$  ккал/моль,  $\Delta Z^\circ = -2,6$  ккал/моль,  $\Delta S^\circ = -3,5$  энтр. ед. Поскольку  $K_p$  и  $\Delta Z^\circ$  для II больше, чем для I, авторы считают, что II более реакционноспособен по отношению к медноаммиачному основанию и что наиболее вероятной схемой р-ции является:



И. Соколова  
5Б490. Экспериментальное определение упругости паров калия при температуре 550—1280°. Графен Н. С., Кириллов П. Л. «Инж.-физ. ж.», 1960, № 6, 62—65 (рез. англ.).—Давление пара жидкого калия измерено компенсационным манометром в интервале 550—1280°. Полученные результаты описываются уравнением  $\lg p(\text{ата}) = -4970/T - 0,51gT + 6,160 (\pm 2\%)$ . Они ниже литературных данных; расхождение возрастает с повышением  $T$ -ры и при 1280° составляет 20%. На той же установке точка плавления калия определена равной 63°.

А. Грановская  
5Б491. Теплота сублимации и энергия диссоциации хлорида таллия. Barrow R. F. The heat of sublimation and energy of dissociation of thallous chloride. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 6, 933—935 (англ.).—На основании значений энтропии газообразного и кристаллич.  $\text{TlCl}$  вычислен прирост энтальпии сублимации  $\text{TlCl}$  (кр.)  $\Delta_s H_{298} = 32,6$  ккал/моль. Комбинируя это значение с теплотой сублимации кристаллич.  $\text{Tl}$  и теплотами образования  $\text{TlCl}$  (кр.) и  $\text{Cl}$  (газ), автор находит энергию диссоциации  $\text{TlCl}$  (газ)  $D_{298}'' = 88,5$ ; и  $D_0'' = 88,0$  ккал/моль. Расчет  $D_0$ , выполненный автором по спектроскопич. данным, дает 88,4; 90 и 89,6 ккал/моль.

И. Голдштейн  
5Б492. Давление равновесного разложения  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$ . Flengas S. N., Ingraham T. R. Equilibrium decomposition pressures of  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$ . «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 813—817 (англ.).—С помощью Hg-манометра со стеклянным сильфоном, отделяющим поверхность ртуть от агрессивных паров (Spence R. «Trans. Faraday Soc.», 1940, 36, 417), измерено давление равновесного разложения по р-ции  $\text{K}_2\text{TiCl}_6(\text{тв.}) \rightleftharpoons 2\text{KCl}(\text{тв.}) +$

+  $\text{TiCl}_4$  (газ) в интервале 370—530°. Разложение начинается при  $\sim 350^\circ$ , равновесное давление  $\text{TiCl}_4$  при  $\sim 530^\circ$  равно 1 атм,  $\lg p$  (см. рт. ст.) =  $-(5,774 \cdot 10^{-3})/T + 9,120$ . Рассчитанная на основании этого теплота р-ции равна  $\Delta H = 26,4 \pm 1,3$  ккал/моль,  $\Delta S = 33,3 \pm 0,3$  энтр. ед. М. Полтева

**5Б493.** Давление паров смесей  $\text{He}^3$ — $\text{He}^4$ . Sydorak S. G., Roberts T. R. Vapor pressures of  $\text{He}^3$ — $\text{He}^4$  mixtures. «Phys. Rev.», 1960, 118, № 4, 901—912 (англ.). На аппаратуре, некоторые детали которой описаны ранее (РЖХим, 1957, № 24, 76575; РЖФиз, 1959, № 11, 24796; 1960, № 2, 3273, 3278), измерено давление пара над р-ром  $\text{He}^3$ — $\text{He}^4$  относительно давления пара над чистым  $\text{He}^3$  при мол. долях  $\text{He}^3$  0,1—0,9 и т-рах 0,6—2,4° К. Результаты представлены графиками и подробно табулированы. Отношение давления пара над р-ром к давлению над чистым  $\text{He}^3$  изменяется медленно и плавно в зависимости как от давления, так и от т-ры, за исключением резкого излома вблизи т-ры расслоения и  $\lambda$ -точки р-ра. В отличие от результатов других исследований излома в  $\lambda$ -точке  $\text{He}^4$  не обнаружено. Результаты сопоставлены с литературными данными. Обнаружено очень хорошее совпадение (за некоторыми исключениями) для точек, лежащих вблизи  $\lambda$ -точки  $\text{He}^4$ .

Из резюме авторов

**5Б494.** Давление паров изотопных жидкостей. II.  $\text{Ne}$  и  $\text{Ar}$  выше точки кипения. Boato G., Casanova G., Vallauri M. E. Vapour pressure of isotopic liquids. II. Ne and Ar above boiling-point. «Nuovo cimento», 1960, 16, № 3, 505—519 (англ.; рез. итал.). Коэффициент однократного разделения  $\alpha = (N_A/N_B)$  (пар)/( $N_A/N_B$ ) (жидк.), где А — легкий, а В — тяжелый изотоп, измерен выше точки кипения для давления пара, равного 12 атм для  $\text{Ne}$  и  $\text{Ar}$  (сообщение I, см. РЖХим, 1960, № 15, 60507). Из измеренных значений  $\alpha$  рассчитано отношение давлений паров и представлено ф-лами: для  $\text{Ar}$   $\ln(p_{30}/p_{40}) = 1,31(1/T) - 8,95 \cdot 10^{-3}$  (от 83 до 120° К); для  $\text{Ne}$   $\ln(p_{20}/p_{22}) = 2,510(1/T) - 5,673 \cdot 10^{-2}$  (от 25 до 40° К).

А. Лихтер

**5Б495.** О влиянии изменений температуры и давления на смещение состава тройных гетероазетропов. Смирнова Н. А., Морачевский А. Г., Сторокин А. В. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 10, 72—79 (рез. англ.). Исходя из допущения, что к пару применимы законы идеальных газов, выведены термодинамически строгие ур-ния для расчета изменения состава тройных гетероазетропов с изменением т-ры. Для расчета требуются данные о теплотах испарения компонентов из р-ра, изотермич. данные о равновесии жидкость — пар и данные о влиянии т-ры на взаимную растворимость компонентов. Расчет по полученным ур-ниям иллюстрирован на примере системы пропиловый спирт — пропилацетат — вода. В. Коган

**5Б496.** Связь между давлением паров и вязкостью в гомологическом ряду  $\alpha,\omega$ -динитрилов. Woodman Alan L., Murbach Warren J., Kaufman Martin H. Vapor pressure and viscosity relationships for a homologous series of  $\alpha,\omega$ -dinitriles. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 658—660 (англ.). Измерена плотность, вязкость ( $\eta$ ) и давление пара ( $p$ ) шести  $\alpha,\omega$ -динитрилов  $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  с числом метиленовых групп ( $n$ ) от 3 до 8. Излагается методика очистки использованных в исследовании динитрилов, а также методика синтеза нитрилов пробковой и азелаиновой к-т. Измерялась плотность (пикнометрически) при 15, 25 и 35° и вязкость (вискозиметр Уббелюде);  $p$  измерялось при помощи описанной ранее (РЖХим, 1956, № 9, 26122) манометрич. аппаратуры в интервале 5—70°. Эксперим. значения вязкости хорошо описываются ур-нием:  $\lg \eta = A + B/(C + T)$ . Найдены значения констант  $A'$  и  $B'$  в ур-нии для  $p$   $\lg p$  (р. ст.) =  $A' - B'/T$ . Получены эмпирич. ф-лы, связывающие константы  $A'$  и  $B'$ ,  $\lg p$

и теплоту испарения нитрилов, с числом метиленовых групп  $n$ :  $A' = (0,222 \pm 0,002)n + (11,936 \pm 0,014)$ ,  $B' = (173 \pm 4)n + (2996 \pm 24)$ ;  $\lg p = 0,222 + 11,936 - (173n + 2996)/T$ ;  $\Delta H = (0,79 \pm 0,02) + (13,71 \pm 0,41)n$ . Зависимость между вязкостью и давлением паров хорошо описывается предложенным ранее (РЖХим, 1956, № 16, 50102) ур-нием:  $n' = kX + m + J/(\lg \eta/\eta_0)$ , где  $n' = (\lg p - \lg p_0)/(\lg \eta_0 - \lg \eta)$ ;  $X = (1/T_0 - 1/T)/\lg \eta_0/\eta$ ,  $p_0$  и  $\eta_0$  — давление и вязкость при  $T_0$ ;  $k$ ,  $m$  и  $J$  — константы. Зависимость  $n' = f(X)$  практически линейна. С. Биз

**5Б497.** Прикладная термодинамика углеводородов. Часть 12. Определение условий равновесного испарения нефтяных фракций. Edmister Wayne C., Okamoto K. Keith. Applied hydrocarbon thermodynamics. Part 12. Equilibrium flash vaporization correlations for petroleum fractions. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 8, 117—129 (англ.). Описывается графич. метод определения зависимости т-ры кип. смеси от доли отделившейся жидкости для смеси углеводородов при различных давлениях на основании данных по простой дистилляции или по данным о равновесии между жидкостью и паром в нескольких точках. Кривые равновесного испарения при повышенном давлении или под вакуумом получаются, исходя из кривой равновесного испарения при атмосферном давлении и зависимости логарифма давления пара от  $1/T$ . Предыдущую часть см. РЖХим, 1961, № 4, 4Б309. В. Коган

**5Б498.** Равновесие при испарении в системах углеводород — анилин. Schneider G. Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff — Anilin-Systemen. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1960, 24, № 3—4, 165—182 (нем.). С помощью циркуляционного прибора исследовано равновесие жидкость — пар при 80, 90 и 100° ( $\pm 0,02^\circ$ ) в системах метилциклогексан (I) — анилин (II) и толуол (III) — II. Давление измерялось с точностью  $\pm 0,1$ — $0,2$  мм рт. ст. I подвергался очистке на колонке с эффективностью 100 теоретич. тарелок путем обычной, а III — путем азеотропной ректификации с метанолом. Максим. содержание примесей в I 0,06 мол. % (из измерения т-ры кристаллизации), в III  $\leq 0,05$  мол. % (из хроматографич. анализа); II имел чистоту 99,95 мол. %. Значения интеграла в ур-нии Рауля — Херингтона составляли  $\pm 2$  ккал/моль для системы I—II и  $\pm 0,8$  ккал/моль для системы II—III, что свидетельствует о высокой точности полученных данных. Положительные отклонения от закона Рауля больше для системы I—II, чем для системы II—III. С помощью рассчитанных коэф. активности найдены значения избыточных свободной энергии смешения, энтальпии и энтропии. В. Коган

**5Б499.** Анализ паровой фазы многокомпонентных систем. VIII. Определение давления паров спирта и растворов этанола, воды и хлористого цинка. Schielek E., Pungor E., Trompler J., Konkely Thege Lányi L., Frau. Dampfdruckanalyse mehrkomponentiger Systeme. VIII. Bestimmung der Alkoholtensien von Athanol-Wasser-Zinkchlorid-Lösungen. «Mikrochim. acta», 1960, № 3, 405—408 (нем.; рез. англ., франц.). По методике, описанной в предыдущем сообщении (сообщение VII, РЖХим, 1960, № 15, 60511), определен при 39,34° состав равновесного пара и давление паров этанола над водн. р-рами этанола и  $\text{ZnCl}_2$  сдержками 1, 5 и 10 мол. % последнего, а также вязкость этих р-ров. Обнаружено, что с увеличением конц-ии  $\text{ZnCl}_2$  парц. давление паров этанола вначале несколько возрастает, а затем резко падает. Как и для системы с  $\text{CaCl}_2$ , исследованной в предыдущем сообщении, это явление объясняется образованием соли водно-спиртовых комплексов. С увеличением конц-ии  $\text{ZnCl}_2$  и этанола возрастает число молекул спирта в сольватной оболочке. Полученные результаты сравниваются с опытными данными для системы этанол — вода —  $\text{CaCl}_2$ . Имеющееся различие в сво-

ствах этой системой ватом.

5Б500.

пар. Ча...  
fect in va...  
Engng»,  
боты по...  
соль на...  
ных сист...  
1957, № 2...  
лении ра...  
пол — во...  
фаза кот...  
лами. Вл...  
зисимост...  
ной летуч...  
существи...  
ней в р-р...  
изменяет...  
тучих ком...  
значение...  
рмности с...  
разделени...  
теорема I

5Б501.

ров расти...  
ра какаку...  
а, № 3, 1...  
масла в С...  
5Б502.  
A. van, J...  
and oxuge...  
386 (англ...  
ществован...  
следовани...  
туре (Vap...  
люющей в...  
давлениях...  
ают содер...  
талич.  
построена...  
давлений...  
два четве...  
ной лед —...  
ствующей...  
гидрат —...  
системы С...  
та 120 атм...  
5Б503.

ак. Цянк...  
А. Н. «Ж...  
англ.). — И...  
 $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1...  
1, 20, 40 и...  
при давл...  
лика в те...  
1957, № 14...  
лами в ф...  
теоримост...  
Причевско...  
и  $\text{H}_2$  — ур...  
и. Р. Фаз...  
давлениях...  
5Б504.

их физик...  
изв. выс...  
54—56. — П...  
трохим к...  
лами элек...  
тронами а...  
того же эл...



ствах этих систем объясняется различной способностью ионов цинка и кальция к образованию солей.

**5Б500.** Влияние соли на равновесие жидкость — пар. Часть II. Johnson A. I., Furter W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part II. «Canad. J. Chem. Engng», 1960, 38, № 3, 78—87 (англ.). — Рассмотрены работы по эксперим. определению и трактовке влияния солей на условия равновесия жидкость — пар в бинарных системах. Методом, описанным в части I (РЖХим, 1957, № 23, 73882), исследовано при атмосферном давлении равновесие жидкость — пар в системах металл — вода, этанол — вода и пропанол — вода, жидкая фаза которых насыщена различными неорганич. солями. Влияние соли хорошо передается линейной зависимостью логарифма отношения коэф. относительной летучести компонентов бинарного р-рителя в присутствии и в отсутствие соли от мол. конц-ии последней в р-ре. Коэф. пропорциональности практически не меняется с изменением относительной конц-ии летучих компонентов в жидкой фазе и имеет наибольшее значение для систем с наибольшим различием растворимости соли в компонентах. Однако для улучшения разделения смесей соль должна быть достаточно растворима в компоненте, который растворяет ее хуже.

**5Б501.** Теплота испарения растворителя из растворов растительных масел. Kusan O Kazuhito. «Азур-каку», Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc., 1960, 3, № 3, 137—141 (японск.). — Изучались р-ры соевого масла в  $C_6H_6$ ,  $n-C_8H_{14}$  и  $CCl_4$ .

**5Б502.** Газовые гидраты азота и кислорода. Cleeff A. van, Diepen G. A. M. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 6, 582—386 (англ.). — Найдены экспериментально условия существования твердых гидратов азота и кислорода. Исследования проводились в описанной ранее аппаратуре (Van Welie G. S. A., Thesis, Delft, 1959), позволяющей визуально наблюдать фазовые переходы при давлениях до 1000 атм. Примененный в исследовании азот содержал 99,999%  $N_2$ , кислород был получен каталитич. разложением  $H_2O_2$ . Для системы  $N_2-H_2O$  построена  $P-t$  диаграмма, охватывающая интервалы давлений 108—946 атм и  $t$ -от -4,0 до +17,9°; найдена четвертая точка как результат пересечения кривой лед — жидкость — газ и метастабильной, соответствующей переохлажденной части кривой твердый гидрат — жидкость — газ, при -1,4° и 139 атм. Для системы  $O_2-H_2O$  при 0° давление образования гидрата 120 атм.

**5Б503.** Растворимость ацетальдегида в сжатых газах. Циклис Д. С., Шендерей Л. И., Кофман А. Н. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 4, 768—772 (рез. англ.). — Исследованы фазовые равновесия в системах  $CH_3CHO$  (I) —  $N_2$  и I —  $H_2$  при давл. ~200 атм и  $t$ -рах 1, 20, 40 и 60° и в системах I —  $H_2O$  —  $N_2$  и I —  $H_2O$  —  $H_2$  при давлениях до 200 атм и  $t$ -рах 1, 25 и 50°; методика и техника исследования описаны ранее (РЖХим, 1957, № 19, 63040; № 21, 68389). Результаты представлены в форме таблиц и графиков. Показано, что растворимость  $N_2$  и  $H_2$  в I хорошо передается ур-нием Кричевского и Казарновского, а растворимость I в  $N_2$  и  $H_2$  — ур-нием Кричевского — Хазаановой (Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, 1946).

**5Б504.** Валентные электроны атомов металлов и их физико-химические свойства. Савинцев П. А. «Изв. высш. учебн. заведений». Физика, 1960, № 1, 54—56. — Предлагается деление металлов на три электрохим. класса: переходные, непереходные с валентными электронами  $s$ , непереходные с валентными электронами  $sp$ . Изучалось влияние примесей одного и того же электрохим. класса на свойства твердого р-ра.

А. Головин

**5Б505.** Условие устойчивости плоской границы раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации бинарного сплава. Темкин Д. Е. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 1, 174—177. — Выводится ур-ние границы устойчивости плоской границы раздела твердой и жидкой фаз в двойном сплаве, дающее величину  $C_0$  — начальную конц-ию примеси, как функцию ряда величин (теплоемкости, плотности, теплоты кристаллизации, коэф. температуропроводности, теплопроводности и диффузии примеси в расплаве, поверхностного натяжения и др.). При  $C < C_0$  плоский фронт кристаллизации устойчив, при  $C > C_0$  — неустойчив. Как частный случай, из полученного ур-ния выводится выражение для границы устойчивости в случае кристаллизации чистого в-ва. Расчетные величины хорошо совпадают с эксперим. данными определения границ устойчивости для сплава Pb — Sn.

**5Б506.** Некоторые особенности кристаллизации сплавов эвтектического типа при большой скорости охлаждения. Салли И. В. Мирошников И. С. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 6, 1364—1367. — С помощью металлографии, рентгеноструктурного метода анализа, а также количеств. фазового анализа по методу Шейля — Салтыкова исследовано формирование структур сплавов, охлажденных со скоростью ~10° град/сек, что достигается методикой, по которой вылетающая из печи капля расплава затвердевает в виде тонкой пленки между двумя движущимися навстречу друг другу медными пластинами. Установлено, что в сплавах бинарных эвтектич. систем, в которых промежуточные фазы не образуются, первичные твердые р-ры имеют конц-ию меньше, чем максим. растворимость при эвтектич.  $t$ -ре ( $C_m$ ). В системах, где промежуточные фазы образуются, могут возникать первичные твердые р-ры с конц-ией, превышающей  $C_m$ . В этих системах наблюдается некоторая максим. растворимость, выше которой первичный твердый р-р не пересыхается. Расплавы с конц-ией  $> C_m$  кристаллизуются с образованием двух фаз, причем вторая фаза — метастабильная с конц-ией  $> C_m$ .

**5Б507.** Основы теории смесей. Расчеты состава смесей. Нагамацу Цуруки. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1960, 15, № 2, 145—149 (японск.).

**5Б508.** Дифференциальный термический анализ. Schedling J. A. Differentialthermoanalyse. «Radex-Rundschau», 1959, № 4, 600—611 (нем.; рез. англ., франц.). — Общее описание колич. и качеств. дифференциального термич. анализа, аппаратуры и областей применения. Библи. 31 назв.

**5Б509.** Растворимость азота в расплавах железа и кремния. Самарин А. М., Федотов В. П. В сб. «Физ.-хим. основы произ-ва стали». М., АН СССР, 1960, 144—154. — При  $t$ -рах ~1500—1700° исследована растворимость  $N_2$  в расплавах Fe — Si, содержащих ~0—15% Si. Исследовано также влияние на эту растворимость кислорода и парц. давления  $N_2$ . Описана примененная аппаратура. Результаты приведены в форме графиков. Установлено, что конц-ия кислорода в расплавах оказывает существенное влияние на растворимость  $N_2$  в системе Fe — Si. При расположении газов в ряд  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  газ, стоящий левее, будет вытеснять или препятствовать растворению газа, стоящего правее. Отмечено, что  $N_2$  в расплавах системы Fe — Si связан сравнительно непрочно и может быть легко удален, напр., при нагреве в вакууме или в атмосфере He при 1100—1350°.

**5Б510.** Свойства твердых растворов золота — никель. Rowney M. J. Properties of the gold-nickel solid solutions. «J. Birmingham Metallurg. Soc.», 1960, 40, № 2, 24—30 (англ.). — Обзор работ по изучению термодинамич. свойств (теплота, свободная энергия и энтропия растворения, активности и др.) сплавов Au — Ni

в области неограниченных твердых р-ров. Библ. 9 назв.

**5Б511. Фазовые и структурные изменения при нагреве сплавов Ti—Cr.** Гріднев В. Н., Рафаловский В. А., Трэфілов В. И., Черненко Н. Ф. «Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР», 1959, № 10, 77—85.—Термическим и dilatометрич. анализом, а также путем измерения электросопротивления изучены превращения сплавов Ti—Cr (до 8% Cr) при высоких скоростях нагрева (200—3000 град/сек) и при медленном нагреве (6 град/мин). Фазовый состав образцов определялся рентгенографич. методом. Установлено, что температурный интервал образования  $\beta$ -фазы зависит от исходной структуры. У отожженных образцов со структурой  $\alpha$ -фазы превращение протекает в интервале 780—790°. При повышении скорости нагрева крит. точка поднимается до определенной т-ры, в зависимости от состава. При нагреве закаленных образцов, имеющих структуру  $\alpha'$ -фазы, обнаружено обратное мартенситное превращение, зафиксированное микрокиноъемкой. При нагреве сплавов со структурой  $\beta + \omega$  при 480—500° протекает бездиффузионное превращение  $\omega \rightarrow \beta$ .

**5Б512. Исследование системы медь—сульфид меди.** Johannsen Friedrich, Vollmer Hubert, Untersuchungen im System Kupfer—Kupfersulfid. «Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen», 1960, 13, № 7, 313—322 (нем.).—С помощью термич. метода анализа, а также закали образцов расплава и их последующего исследования вновь изучены линии ликвидуса и солидуса в системе Cu—Cu<sub>2</sub>S (0—21,49% S) и протяженность области расслоения при 1150, 1200 и 1250°. В основном подтверждены литературные данные по системе Cu—Cu<sub>2</sub>S. Уточнен состав эвтектики Cu + Cu<sub>2</sub>S 0,75 ± 0,03% S. Образование твердых р-ров наблюдается при содержании S > 20,14% (Cu<sub>2</sub>S). С помощью калориметрич. определений, методики которых была описана ранее (РЖХим, 1957, № 12, 40553), определены теплоты плавления Cu 3075 ± 15 и Cu<sub>2</sub>S 2700 ± 35 кал/г-атом.

**5Б513. Фазовые равновесия в системе ZnO—TiO<sub>2</sub>.** Dulin F. H., Rase D. E. Phase equilibria in the system ZnO—TiO<sub>2</sub>. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 3, 125—131 (англ.).—Система ZnO—TiO<sub>2</sub> исследовалась путем нагрева образцов в микропечи, образованной U-образной лентой из Pt-Rh-сплава с замером т-р при помощи оптич. пирометра, с помощью гидротермальной методики, методик р-ций в твердом состоянии и закалки. Отмечено два соединения: Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (I), плавящееся конгруэнтно при 1549°, и ZnTiO<sub>3</sub> (II), диссоциирующее при 945° (гидротермальная методика) или 925° (метод твердофазных р-ций) на I и TiO<sub>2</sub>. Найдены две эвтектики: первая между ZnO и I при 32 мол.% TiO<sub>2</sub> и 1537° и вторая между I и TiO<sub>2</sub> при 58 мол.% TiO<sub>2</sub> и 1418°. TiO<sub>2</sub> встречается только в форме рутила. Улетучивание ZnO мешает точным определениям т-ры ликвидуса. Существование твердых р-ров TiO<sub>2</sub> в I и II (Cole S. S., Nelson K. W. «J. Phys. Chem.», 1938, 42, [2], 245—251) не подтвердилось.

**5Б514. Взаимодействие BaCO<sub>3</sub> с TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> при нагревании.** Карпенко Н. Б., Келер Э. К. «Ж. неорганич. химии», 1960, 5, № 6, 1267—1282.—Методами термографич. анализа, рентгеновским и микроструктурным изучены разрезы BaZrO<sub>3</sub> (I)—TiO<sub>2</sub> и BaTiO<sub>3</sub> (II)—ZrO<sub>2</sub> в системе BaO—TiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub>. Основной р-цией, определяющей характер процессов для исследованных составов, является образование твердого р-ра I—II. Этот процесс идет с заметной скоростью только при т-рах > 1200°. Равновесная композиция I в твердом р-ре меняется от 30—35 (при 1250—1300°) до 80—90% (при 1600°). Компоненты, не связанные в твердый р-р, образуют ди-, три- и тетрагидраты Ba. При 1300—1400° образуется преимущественно тетрагидрат Ba и свободная ZrO<sub>2</sub>. Выше 1400° титанаты Ba неустой-

чивы; TiO<sub>2</sub> связывается с ZrO<sub>2</sub> в титанат Zr. В богатых TiO<sub>2</sub> смесях идентифицирована фаза предполагаемого состава Ba<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> или Ba<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub>.

**5Б515. Активность в расплавленных солевых смесях галогенидов калия и лития.** Aukrust E., Bjørge B., Flood H., Førland T. Activities in molten salt mixtures of potassium—lithium—halide mixtures. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 79, № 11, 830—837 (англ.).—Методами термич. анализа, вискозиметрической фильтрации, а также частично визуальным методом исследованы кривые ликвидуса систем LiF—KF, LiCl—KCl и LiBr—KBr. На основании полученных данных, а также данных калориметрич. измерений рассчитаны коэф. активностей солей в бинарных расплавах. Результаты приведены в форме графиков.

**5Б516. Термический анализ систем NdCl<sub>3</sub>—FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>—NaCl, FeCl<sub>2</sub>—KCl, FeCl<sub>2</sub>—CsCl и NdCl<sub>3</sub>—FeCl<sub>2</sub>—KCl.** Ионов В. И., Морозов И. С., Коршунов Б. Г. «Ж. неорганич. химии», 1960, 5, № 1, 1248—1253.—Построены диаграммы плавкости бинарных систем NdCl<sub>3</sub> (I)—FeCl<sub>2</sub> (II), II—NaCl, II—KCl, II—CsCl и тройной системы I—II—KCl. Координаты эвтектич. точек (в мол.%): система I—II (59% II, 608°); система II—NaCl (44% II, 370°). В системе II—KCl обнаружены два соединения: конгруэнтно плавящееся KFeCl<sub>4</sub> (III) с т. пл. 385° и  $\alpha$ - $\beta$ -превращением при 305° и неконгруэнтно плавящееся K<sub>2</sub>FeCl<sub>6</sub> (IV) с перитектич. т-рой 367°. Полиморфные превращения IV происходят при т-рах 322 и 240°. Эвтектич. точки: III—IV (39,8% II, 340°); III—II (52,2% II, 380°). В системе II—CsCl образуются конгруэнтно плавящиеся CsFeCl<sub>4</sub> (V) с т. пл. 556° и Cs<sub>2</sub>FeCl<sub>6</sub> (VI) с т. пл. 558°. Эвтектич. точки: VI—II (21,4% II, 508°); VI—V (38% II, 522°); V—II (69,3% II, 498°). Термич. устойчивость комплексных соединений II с галогенидами щел. металлов повышается с ростом ионного радиуса металла. На диаграмме тройной системы отмечены поля первичной кристаллизации I, II, KCl, III, IV, K<sub>2</sub>NdCl<sub>5</sub> (VII), четыре тройные эвтектики (E<sub>1</sub>—E<sub>4</sub>), одна тройная перитектич. точка. В E<sub>1</sub> (20% I; 42% II, 371°) с жидкой фазой сосуществуют I, II, III; в E<sub>2</sub> (20% I; 38% II, 372°) — I, VII, III; в E<sub>3</sub> (3,3% I; 40,7% II; 336°) — III, IV, VII; в E<sub>4</sub> (4% I; 29,3% II; 355°) — KCl, III, VII.

**5Б517. Диаграмма состояния системы NaF—AlF<sub>3</sub>.** Кувакин М. А., Кусакин П. С. «Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 3, 149—163.—Методами термич. анализа и микроструктурным исследованием тройная система NaF—AlF<sub>3</sub>—NaCl и образующие ее двойные системы. В тройной системе найдены пока кристаллизации NaF, AlF<sub>3</sub>, NaCl 3NaF·AlF<sub>3</sub> (I) и 5NaF·AlF<sub>3</sub> (II). Тройная эвтектика NaF—NaCl—I (т. пл. 674°) содержит 36,2% NaF, 12,0% AlF<sub>3</sub> и 51,8% NaCl. Тройная эвтектика AlF<sub>3</sub>—NaCl—II (т. пл. 626°) содержит 30,9% NaF, 52,5% AlF<sub>3</sub> и 16,6% NaCl. Тройная перитектика состава 29,8% NaF, 50% AlF<sub>3</sub> и 20,2% NaCl кристаллизуется при 650°. Кривые 10% NaCl, прибавленных к I, снижают т-ру плавления на 30—40°; для криолита с мол. отношением NaF:AlF<sub>3</sub> = 2,2—2,4 прибавление NaCl снижает т-ру плавления на 40—50°.

**5Б518. Растворимость PuF<sub>3</sub> в смесях фторидов бериллия с фторидами щелочных металлов.** Barton C. J. Solubility of plutonium trifluoride in fused alkali fluoride—beryllium fluoride mixtures. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 3, 306—309 (англ.).—Растворимость PuF<sub>3</sub> изучалась в пяти смесях LiF—BeF<sub>2</sub>, трех смесях NaF—BeF<sub>2</sub> и двух смесях NaF—LiF—BeF<sub>2</sub> при т-рах 550—650°. Содержание BeF<sub>2</sub> в смесях составляло 25—50 мол.%. Определение растворимости осуществлялось в аппаратах с пористыми фильтрами из спеченного никеля. Жидкие солевые смеси, насыщенные PuF<sub>3</sub>, фильтровались, и охлажд. фильтрат анализировался.

ся. Логан 1/7. Рас 2,5 мол. муми на римность (0,3 мол. Показан LiF—Be мость в в смеси

**5Б519. MnCO<sub>3</sub> [smith lations in ol], 1960. турным разрезом MgCO<sub>3</sub> (10 000 б. трехфазн при 500° шинам I рются в этом тре более бл при 800° граммы. двухфазн 500—600° через дву чение це.**

**5Б520. скорость общ. II. Шабал 547—552. минатных порунд (I в II. Эле чение при оной скор тогда выз правило, рост его рованы кр действие превраще РЖХим, 1**

**5Б521. гидратов одing W tial therm sphere. «A (англ.).—I давлениях в воздуха образцов и сиветич.**

**5Б522. И. Рав то. Терм L, Pauli Bauxite. T chim. Acad роа. англ. (РЖХим, ич. разл гидратил: таает в т Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1 ных пров паров, вел**

ся. Логарифм мол. конц-ии  $\text{PuF}_3$  линейно зависит от  $1/T$ . Растворимость  $\text{PuF}_3$  в смесях составляет 0,4—2,5 мол. % при 650° и 0,16—1,0 мол. % при 550°. Минимумы на диаграммах состав солевой смеси — растворимость  $\text{PuF}_3$  при 565° имеют место при 63 мол. %  $\text{LiF}$  (0,3 мол. %  $\text{PuF}_3$ ) и 57 мол. %  $\text{NaF}$  (0,18 мол. %  $\text{PuF}_3$ ). Показано, что добавки  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CeF}_3$  к смесям  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  снижают растворимость  $\text{PuF}_3$ . Растворимость в смеси  $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{UF}_4$  (70 : 10 : 20) выше, чем в смеси  $\text{LiF} - \text{BeF}_2$  при той же конц-ии  $\text{LiF}$ .

**5Б519.** Равновесие в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$  —  $\text{MnCO}_3$  [при температурах ниже солидуса]. Goldsmith Julian R., Graf Donald L. Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{MnCO}_3$ . «J. Geol.», 1960, 68, № 3, 324—335 (англ.). Рентгеноструктурным методом (порошка) изучен ряд изотермических разрезов (500, 600, 700 и 800°) в системе  $\text{CaCO}_3$  (I) —  $\text{MgCO}_3$  (II) —  $\text{MnCO}_3$  (III) при постоянном давлении 10 000 б. Во всех изотермических сечениях найдены одна трехфазная и три двухфазных области. Существующие при 500° две однофазные области, примыкающие к вершинам I и III, с повышением т-ры все больше расширяются и уже при 600° сливаются друг с другом. При этом трехфазная область и двухфазная область, наиболее близкая к вершине III, сильно сокращаются и при 800° занимают незначительную часть площади диаграммы. С повышением т-ры несколько уменьшаются двухфазные поля, близкие к вершинам II и I. При 500—600° сечение  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  проходит через двухфазную область. При высоких т-рах это сечение целиком лежит в однофазной области.

**5Б520.** Влияние добавок  $\gamma$ -глинозема и корунда на скорость разложения алюминатных растворов. [Соч. П. Кузнецов С. И., Деревякин В. А., Шабалина О. К. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 3, 547—552. — Исследовалось влияние на разложение алюминатных р-ров следующих затравок:  $\gamma$ -глинозем (I), корунд (II) и продукт неполной перекристаллизации I в II. Электронномикроскопией и рентгенографией. Изучение процесса разложения показало, что эти соединения при смешении с алюминатными р-рами с той или иной скоростью превращаются в гидратгилит и лишь тогда вызывают разложение р-ров. Превращение, как правило, локализуется на поверхности частиц. Скорость его зависит от того, насколько хорошо сформированы кристаллы исходного в-ва. Малое затравочное действие II объясняется очень медленной скоростью превращения его в гидратгилит. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 23, 91583.

**5Б521.** Дифференциальный термический анализ гидратов окислов в восстановительной атмосфере. Loding William, Hammell Laurence. Differential thermal analysis of hydroxides in reducing atmosphere. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 6, 657—662 (англ.). В печи с контролируемой атмосферой при давлениях до 35 атм и т-рах до 1200° в среде  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и воздуха проведен дифференциальный термический анализ образцов гетита, лейкопирокрита, магнетита, гематита, синтетич. гидрата окиси Fe и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**5Б522.** Дерииватографическое исследование бокситов. Термическое разложение гидратгиллита. Erdelyi L., Paulik F. Derivatographische Untersuchung der Bauxite. Thermische Zersetzung des Hydrargillits. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1959, 21, № 2, 205—218 (нем.; рус. англ., русск.). — Дерииватографическим методом (РЖХим, 1958, № 17, 57280) исследован процесс термич. разложения образцов природного и синтетич. гидратгиллита (I). Показано, что дегидратация I протекает в три ступени:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако при различных условиях проведения опыта (скорость удаления водяных паров, величина зерна и др.) возможны смещения рав-

новесий, отвечающих различным стадиям, и их наложение, в результате чего на кривых разложения все три эффекта могут и не наблюдаться. Установлено, что при разложении I всегда получается  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , «дефицитный бемит», образование которого весьма вероятно и в процессе разложения гидратгиллитовой части бокситов.

**5Б523.** Гидротермальные реакции гидрата окиси кальция с мусковитом и полевым шпатом при 120—220°. Assarsson Gunnar O. Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and muscovite the feldspar at 120—220°. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 5, 626—632 (англ.). — Проведены опыты гидротермальной обработки (120—200°) мусковита (I) и полевого шпата (II) гидратом окиси Ca. Найдено, что при обработке II при конц-ии CaO в поверхностном слое 75 мг/м<sup>2</sup> устойчивой первичной твердой фазой является тоберморит; при 165 мг/м<sup>2</sup> —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III). Для I нижняя граница образования III соответствует конц-ии CaO 33 мг/м<sup>2</sup> в поверхностном слое. Концентрационные границы между этими двумя фазами отвечают 100 мг CaO на 1 м<sup>2</sup> для II и 20 мг CaO на 1 м<sup>2</sup> — для I. Состав образующегося куб. III также в сильной степени зависит от условий р-ции. В зависимости от т-ры и состояния поверхности исходного алюмосиликата в решетке III от 15 до 45% гидроксильных групп могут замещаться на SiO<sub>2</sub>.

**5Б524.** Изотерма растворимости при 30,5° тройной системы  $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и изучение гидрата перекиси лития. Добрынина Т. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 961—965. — Изучена растворимость тройной системы  $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  с определением состава твердых фаз по методу «остатков» при 30,5°. Установлено существование гидратной формы перекиси лития  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , индивидуальность которой была подтверждена методами дифференциального термич. и качеств. рентгенофазового анализа. Гидрат перекиси лития состава  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , указанный в литературе (РЖХим, 1957, № 22, 70903), обнаружен не был.

**5Б525.** О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их pH. Валяшко М. Г., Годе Г. К. «Ж. неорган. химии», 1960, 5, № 6, 1316—1328. — При 25° потенциометрически изучена зависимость pH от отношения  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{RO}$  в насыщ. р-рах систем типа  $\text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{RO} = \text{Na}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Найдены границы pH, в которых существует каждый полиборат в каждой системе. По мере увеличения pH, во всех системах наблюдается закономерная смена высших полиборатов низшими, приводящая к уменьшению отношения  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{RO}$ , т. е. происходит упрощение полиборных к-т вплоть до метаборной.

**5Б526.** Рефрактометрическое исследование тройной водносолевой системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Немировский Я. М., Гладушенко В. А. «Тр. Новор. черн. политех. ин-та», 1960, 98, 139—157. — При 30 ± 0,05° изучены показатели преломления ( $n$ ) р-ров изомольярных серий системы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (I) —  $\text{CdCl}_2$  (II) —  $\text{H}_2\text{O}$  при суммарных конц-иях I + II 1, 3, 4 и 5 М. Величина отклонения  $n$  от аддитивных значений ( $\Delta n$ ) меняется в зависимости от I : II, достигая максим. значения ( $\Delta n(\text{макс.})$ ) при I : II = 1 : 1. Положение максимума на кривых  $\Delta n$  — состав не зависит от природы монохроматич. света. С понижением молярности серий от 5 до 3 М значения  $\Delta n(\text{макс.})$  падают и при 1 М  $\Delta n$  — в пределах ошибки опыта. Образование твердой фазы происходит только в сериях 5 и 4 М. Полученные закономерности объясняются образованием в р-рах комплексного соединения I · II и понижением его устойчивости с разбавлением.

**5Б527.** Физико-химические свойства азотнокислых растворов уранилнитрата и определение их состава. [По удельному весу, электропроводности, показателю



преломления]. Слепая Т. А., Карпачева С. М. «Радиохимия», 1960, 2, № 3, 369—376. — Исследованы уд. вес  $d$ , вязкость, электропроводность  $\chi$  и показатель преломления  $n$  системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (I) —  $\text{HNO}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  в интервале конц-ий от 0 до 2 М по I ( $c_U$ ) и от 0 до насыщения по  $\text{HNO}_3$  ( $c_H$ ). Найдено, что  $d$  может быть вычислен по ф-ле  $d = d_0 + 0,317c_U + 0,029c_H$  с точностью до 0,5%, а  $n = n_0 + 0,0339c_U + 0,0067c_H$  с точностью до 0,2%. На основе изученных физ.-хим. свойств разработан метод определения состава системы на основании диаграмм  $d$  —  $\chi$  и  $n$  —  $\chi$ .

Из резюме авторов  
5Б528. Новая тройная основная соль, содержащая гидрат окиси магния. III. Пятерная система  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 100°. Nakayama Michio. A new basic triple salt containing magnesium hydroxide. III. The quinary system  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  at 100°. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 24, № 2, 147—152 (англ.). — Исследована изотерма 100° системы  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$  (I) —  $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4$  (II) —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (III) —  $\text{H}_2\text{O}$  и связанных с ней систем  $\text{KCl} - \text{I} - \text{III}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 - \text{III} - \text{II} - \text{H}_2\text{O}$ . В пятерной системе найдена большая область кристаллизации тройной основной соли  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 7, 25749.

Из резюме автора  
5Б529. Влияние четвертого компонента на растворимость веществ в смешанных средах. Баркан А. С., Демьянчук В. В. «Тр. Хим. фак. Белорусск. ун-та», Минск, 1960, 97—106. — Визуально-политермич. методом изучена растворимость  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KJ}$  в водн. ацетоне (I) при конц-ях I 11,5—80,5% и влияние добавок бензола (II) на растворимость этих солей в интервале от 10—20 до 70—80°. Введение бензола в бинарный р-ритель вызывает повышение растворимости солей.

Из резюме авторов  
5Б530. Изучение кристаллогидратов и кристалло-сольватов органических соединений. XI. Кристаллизационная вода в моносемикарбазонсульфонатах адренохрома. Sato Yoshishige, Fukuda Nakatomi, Takahashi Tadao. «Якугаку кэнкю, Yakugaku kenkyu», Japan. J. Pharmacy and Chem., 1959, 31, № 11, 718—723 (японск.; рез. англ.). — Изучен процесс обезвоживания двух модификаций моносемикарбазонсульфоната адренохрома натрия (АС-17 и АС-44) и показано, что АС-17 содержит 3 молекулы воды, а АС-44 — 2 молекулы. Из эксперим. данных оценены энергии активации дегидратации и энергии диссоциации для АС-17 и АС-44, равные соответственно 13,8 и 13,5 ккал/моль и 14,2 и 13,6 ккал/моль. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 14, 56234.

Из резюме авторов  
5Б531. О гидрате этанола. Vuillard Guy, Sarragno Nicole. Sur un hydrate de l'éthanol. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 23, 3841—3843 (франц.). — Ранее описанным методом дифференциального термич. анализа (РЖХим, 1958, № 5, 13767) исследовалась система  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (I) —  $\text{H}_2\text{O}$ . Найдены: эвтектич. точка с координатами 92,0%, —124,5°, и перитектич. точка I 82%, —74°. Гидрат с иконгруэнтной т-рой плавления имеет ф-лу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Рассматривается его структура.

Б. Каплан  
5Б532. Термодинамическое исследование ассоциированных растворов. I. Изотопный эффект при расщеплении. II. Экспериментальное исследование изотопного эффекта в давлениях паров. Cardinaud Robert. Etude thermodynamique des solutions associées. I. Effet isotopique sur la démixion. II. Etude expérimentale de l'effet isotopique sur les tensions de vapeur. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 622—626; 626—628 (франц.). — I. Определены крит. т-ры расщепления ( $T_c$ ) смесей фенол-вода и метанол-циклогексан (I) с различной степенью дейтерирования (СД). В обоих случаях установлено, что  $T_c$  линейно повышается с уве-

личением СД. Для системы фенол — вода  $T_c$  66,1°, для системы дейтерофенол (II) — окись дейтерия  $T_c$  79,1°. Система метанол — I характеризуется  $T_c$  45,4°, система дейтерометанол — I  $T_c$  46,6°. Результаты опытов обсуждаются на основе ранее опубликованной теории (Prigogine L., Defay R. Thermodynamique chimique. Chap. XXVI Desoer, Liege, 1950). Делается вывод, что дейтерирование усиливает ассоциацию и этот эффект в большей мере относится к молекулам одного рода, чем к разнородным.

II. Статическим методом получены при 20 и 24° кривые зависимости давления паров  $p$ -ров II в  $\text{CCl}_4$  от конц-ий II. Исследовались  $p$ -ры II СД 0,35 и 85%. Установлено, что повышение СД приводит к некоторому повышению давления паров. Исходя из полученных данных, подсчитано, что степень ассоциации II при СД 100 на 20% выше, чем при СД 0.

Б. Каплан  
5Б533. Показатель преломления и дисперсия в системе бензол-четырёххлористый углерод. Wood Scott E., Masland Charles H., III. Refractive index and dispersion of the benzene-carbon tetrachloride system. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1385—1386 (англ.). — С помощью рефрактометра Пульфриха измерены показатели преломления  $n_D$  смесей бензола и  $\text{CCl}_4$  при 25° для 7 различных длин волн в видимой части спектра в интервале от 404,67 (d-линия ртути) до 656,28 мμ (α-линия водорода). Возможная погрешность в составе смесей составляла  $\pm 3,7$  до  $8,4 \cdot 10^{-3}$  мол. %, точность определения  $n_D \pm 9 \cdot 10^{-4}$ . Найдено, что зависимость  $n_D$  от состава мало отличается от линейной. Мол. рефракция, рассчитанная по ур-нию Лорентц-Лоренца, не является аддитивной функцией состава, выраженного в мол. %. Не обнаружено простой связи между мол. рефракцией и частотой световых колебаний.

В. Коган  
5Б534. Показатель преломления и дисперсия в системе бензол-метанол. Wood Scott E., Langer Sidney, Battino Rubin. Refractive index and dispersion of the benzene-methanol system. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1389—1393 (англ.). — В развитии исследований, описанных в предыдущем сообщении (см. реф. 5Б533), определены при 25° показатели преломления  $n_D$  смесей бензола и метанола для тех же 7 различных длин волн в видимой части спектра. Найдено, что мол. поляризация, рассчитанная по ур-нию Лорентц-Лоренца, не является линейной функцией состава, выраженного в мол. %, и не может быть просто выражена в зависимости от частоты колебаний. Рассчитаны значения электронной поляризации  $P$  бензола, метанола и  $\text{CCl}_4$  по ур-нию Бöttчера (Böttcher C. J. F. The theory of electric polarization. Amsterdam, Elsevier Publ. Co., 1952)  $P = [(n^2 - 1) \times (2n^2 + 1) / 9n^2] V = (4\pi N / 3) \sum_i \alpha_i^2 \alpha_i$ , где  $V$  — мол. объем жидкости,  $\alpha_i = \alpha_i / (1 - [\alpha_i(2n^2 - 2) / \alpha_i^3(2n^2 + 1)])$ ,  $\alpha_i$  — электронная поляризуемость компонента  $i$  и  $\alpha_i$  — параметр, в см. Рассчитанные по этому ур-нию значения электронной поляризации смесей  $\text{CCl}_4$  и метанола оказались в хорошем соответствии с эксперим. данными. Полученные результаты показывают, что в пределах эксперим. погрешности, электронная поляризация всех трех компонентов не зависит от состава  $p$ -ра.

В. Коган  
5Б535. Исследование температур кристаллизации бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 и циклогептатриена их смесей. Прянишников М. А., Дугачев Г. М., Платэ А. Ф., Аникин А. Г. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 4, 857—860. — Определены т-ры кристаллизации и криоскопич. константы бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 (I) и продукта его изомеризации циклогептатриена (II). Изучена диаграмма плавления системы I—II; эвтектич. точка этой системы находится



росиноме», при  $[H^+] = 0,51$  г-ион/л и ионной силе водн. фазы 1,07. В соответствии с данными по распределению, представленными графически в виде зависимости  $\lg[HR](\text{орг.}) = f(\lg[HR](\text{водн.}))$ , автор полагает, что р-ция между  $HR$  и  $H_3PO_4$  в области  $[HR](\text{орг.}) 0,00008-0,02 M$  протекает по ур-нию:  $(HR)_2(\text{орг.}) + 2H_3PO_4(\text{водн.}) \rightleftharpoons 2HR \cdot 2H_3PO_4(\text{орг.})$  (I) с константой образования I равной  $0,2-0,3$  моль $^{-2}$ . В области  $[HR](\text{орг.}) > 0,3$  моль/л р-ция осложняется образованием высокополимерных комплексов.

А. Соловкин

**5Б543. Поведение вольфрама в жидком железе.** Заморуев В. М., Самарин А. М. В сб. «Физ.-хим. основы произ-ва стали». М., АН СССР, 1960, 162-176. При 1500-1700° изучены условия равновесия W в системе металл-шлак. Исследовано распределение W между расплавленным технически чистым Fe и железистым (~90% FeO) и железистокремнеземистым (~50-60% FeO и ~40-45% SiO<sub>2</sub>) шлаками. Изучено влияние углерода на активность W, растворенного в расплаве Fe-C (до 3,5% C) и влияние основности окислительного шлака на распределение W между металлом (содержащим ~0-1% C) и шлаком. Результаты приведены в форме таблиц и графиков. Полученные данные о поведении W в системе металл-шлак интерпретируются с помощью ионной теории шлаковых расплавов.

А. Никеров

**5Б544. Распределение редкоземельных элементов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации двойных сульфатов.** Горощенко Я. Г., Белокосов В. И., Бабкин А. Г. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 4, 803-808. Методом меченых атомов изучалось распределение редкоземельных элементов между р-рами и осадками следующих двойных солей:  $KM(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NaM(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $NH_4M(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NH_4M(Ca)(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где M — редкоземельный элемент, которые являются наиболее вероятными продуктами переработки редкоземельного сырья сернокислотными методами. Коэф. распределения редкоземельных элементов при высаливании изученных двойных сульфатов увеличиваются с повышением порядкового номера элемента; причем кристаллизацией двойных сульфатов K и  $NH_4$  можно сконцентрировать в р-ре редкоземельные элементы с порядковым номером, большим, чем у Sm; сульфат Na способствует концентрированию в р-ре только редкоземельных элементов с порядковым номером, большим, чем у Eu. Н. Рябцев

**5Б545. К вопросу о соосаждении микропримесей при кристаллизации макрокомпонента из пересыщенного раствора.** Мелихов И. В., Цю Сяо-Си, Меркулова М. С. «Радиохимия», 1960, 2, № 2, 144-151. Рассматривается распределение примеси между твердой и жидкой фазами. Исследовано соосаждение микроколичеств  $TiCl_3$  с кристаллами  $NaCl$  при изотермич. снятии пересыщения р-ра макрокомпонента. Показано, что это соосаждение из слабопересыщенных р-ров при малоинтенсивном перемешивании жидкой фазы (200 об/мин) не описывается ранее введенными ф-лами (Doernger H. A., Hoskins W. M., «J. Amer. Chem. Soc.», 1925, 47, 662; Хлопин В. Г. Избр. труды. Том 1. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957, стр. 159). Распределение примеси в твердой фазе гетерогенно и имеет сложный характер. В начале кристаллизации конц-ия примеси в твердой фазе невелика, но по мере снятия пересыщения она убывает до постоянной величины.

Из резюме авторов

**5Б546.  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение двуокиси германия со структурой кварца и диаграмма давление-температура для  $GeO_2$ .** Sarger James F., Hummel F. A. Alpha to beta transition in germania quartz and a pressure-temperature diagram for  $GeO_2$ . «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 6, 336 (англ.).—На основании собственных и литературных данных предложена схематич. P-T-диаграмма для  $GeO_2$ . Устойчивая при низких т-рах модификация  $GeO_2$  со структурой рутила

(I) при 1049° превращается в форму со структурой  $\beta$ -кварца ( $\beta$ -II); форма со структурой  $\alpha$ -кварца ( $\alpha$ -II) не является стабильной ни при каких т-рах. Т-ра плавления  $\beta$ -II 1116°: т-ра плавления, отвечающая метастабильной I, 1086°. В области устойчивости I имеет место метастабильное обратимое превращение  $\alpha$ -II  $\rightleftharpoons \beta$ -II при т-ре 1020 $\pm$ 20°. Рентгенографич. исследование термич. расширения  $\alpha$ -II показало непрерывный рост параметров решетки (a и c) вплоть до 1000 $\pm$ 5°.

Ю. Варшавский

**5Б547. Аллотропические модификации  $TiCr_2$ .** Gross K. A., Lamborn I. R. Allotropic modifications of  $TiCr_2$ . «J. Inst. Metals», 1960, 88, № 9, 410 (англ.).—Рентгенографическим исследованием замкнутых и отожженных образцов сплава Ti-Cr с содержанием Cr 40 и 50% установлено, что куб. форма  $TiCr_2$  устойчива до 1150°. Область фазового превращения в гексагон. форму  $TiCr_2$  1150-1165°. И. Магидсон

**5Б548. Полиморфные превращения кристаллов шестиводных нитратов двухвалентных металлов  $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , где M = Zn, Mg, Mn, Cu.** Pouillet P., Paulett. Les transformations polymorphiques des cristaux de nitrates de métaux bivalents hexahydratés  $(NO_3)_2M \cdot 6H_2O$  où M = Zn, Mg, Mn, Cu. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 20, 3318-3319 (франц.).—Методами дифрактометрии и дифференциального термич. анализа исследовались полиморфные превращения шестиводных нитратов Zn, Mg, Mn и Cu при т-ре от -180° до точки плавления.  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (I) при нагревании обнаружены превращения при -13 и +19° с изменением уд. объема ( $\Delta v$ ) -0,1% и 4% соответственно. При охлаждении I наблюдается экзотермич. превращение при -11° ( $\Delta v$  от 3 до 4%). I плавится при +38°. При -116 и -31° для I наблюдаются превращения второго рода, характеризующиеся резким изменением наклона дилатометрич. кривой. У  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (II) (т. п. +89°) при нагревании обнаружены превращения при -13° ( $\Delta v \approx 0,1\%$ ) и +70° ( $\Delta v = 0,4\%$ ). Второе из этих превращений также характеризуется температурным гистерезисом. При охлаждении соответствующая экзотермич. р-ция протекает при +62°. У II наблюдается большое число превращений второго рода.  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  характеризуется эндотермич. превращением при -37° ( $\Delta v = 0,08\%$ ), а  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при -25° ( $\Delta v = 0,14\%$ ).

Б. Каплев

**5Б549. Изомерия и полиморфизм коричневых кислот. II. Продукты присоединения анилина и аллокоричневых кислот.** Urushibara Yoshiyuki, Hirota Minoru. «Nihon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 4, 667-668, A 45 (японск.; рез. англ.).—При изучении полиморфизма аллокоричневой к-ты (I) получена метастабильная модификация соединения анилина с I с т. пл. 31°. Сравнение ИК-спектров новой модификации и ранее известной (т. пл. 84°) показывает, что метастабильная модификация является мол. соединением, тогда как стабильная—ионное соединение. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 20, 80258.

Резюме авторов

**5Б550. Об упорядочении в твердом состоянии в системе алюминий-цинк.** Münster A., Sagel K. Über die Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium-Zink. «Z. phys. Chem.», (BRD), 1960, 24, № 3-4, 217-239 (нем.).—С помощью рентгеновского отражения под малыми углами изучено статистич. распределение атомов в твердых сплавах Al-Zn, с 12-50 ат.% Zn при 340-380°. Найдено, что в исследованном интервале т-р преобладают скопления однородных атомов. Для крит. конц-ий даже при 380° (на 30° выше крит. т-ры) наблюдается преобладание одних и тех же соседей. При понижении т-ры ближнее упорядочение увеличивается. При приближении к крит. распаду твердых р-ров наблюдаются местные нарушения однородности твердого р-ра.

Резюме авторов

5Б551. Служить Ulrich. oxyden u 1960, 11, аэродыши Cu<sub>2</sub>S, CuS, охладж т-ра, при Cu<sub>2</sub>O —4, —6,4°. Пр собности > Cu<sub>2</sub>O >

См. та 5Б282, 5Б 5Б9. Тер сталов 5Б437, 5Б 5Б713, 5Б 5Б67, 5Б 5Б53, 5Б 5Б217, 5Б 5Б225, 5Б 5Б192. I 5Б44—5Б 5Б844, 5Б

Ред

5Б552. акий в kashi. state of kkaido U ивается мики нео в стапно 5Б553. реакци, центриц Thoma tics. I. Ac d. Phys. ано, что бстром заливает эффектн /лк'—1 + т-р T' и = K<sub>2</sub>(T) прямой / K'—1/ K'—1 ранее р-л (РЖХим, 5Б554. ций и ко effects of d. Chem ано, что скорости ионем, теории п модели двух теод силовая чается о



5Б551. О способности окислов и сульфидов меди служить центрами образования кристаллов льда. Katz Ulrich. Zur Eiskeimbildungsfähigkeit von Kupferoxyden und Kupfersulfiden. «Z. angew. Math. und Phys.», 1960, 11, № 3, 237—244 (нем.; рез. англ.).—Исследована зародышеобразующая способность порошков  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}_3$  при введении их в камеру с переохлажд. водяным туманом. Найдено, что наивысшая т-ра, при которой возникают зародыши льда, для:  $\text{Cu}_2\text{O}$  —4,2°;  $\text{CuO}$  —13,5°;  $\text{CuS}$  —5,1°;  $\text{Cu}_2\text{S}_3$  —5,7°;  $\text{Cu}_2\text{S}$  —6,4°. При —25° эти в-ва по зародышеобразующей способности располагаются в последовательности:  $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{Cu}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuO}$ . М. Баранаев

См. также: Фазовые переходы, 5Б58, 5Б209, 5Б235, 5Б262, 5Б286, 5Б332, 5Б361, 5Б364, 5Б366, 5Б396, 5И95, 5Б9. Термохимия 5Б560, 5Б691. Термодинамика: кристаллов 5Б224, 5Б246, 5Б318; аморфных тел 5Б406; жидкостей, газов 5Б178, 5Б392—5Б394, 5Б404, 5И28; р-ров 5Б75, 5Б704, 5Б708, 5К226; полимеров 5П8. Ур-ния состояния 5Б384, 5Б391. Равновесия 5Б196, 5Б433, 5Б436, 5Б437, 5Б440, 5Б552, 5Б553, 5Б565, 5Б701, 5Б702, 5Б711, 5Б713, 5Б714, 5Б769, 5Б33, 5Б35, 5Б40, 5Б54, 5Б58, 5Б62, 5Б67, 5Б78, 5Ж6, 5Ж9, 5Ж12. Экстракция 5Б432, 5Б48, 5Б53, 5Б80, 5И87. Физ.-хим. анализ систем: металл. 5Б217, 5Б218, 5Б221, 5Б320, 5Б325, 5И182; неорганич. 5Б225, 5Б264, 5Б371, 5Б429; органич. 5Б715, 5Б716, 5Б851, 5И192. Приборы и методы 5Е1, 5Е26, 5Е30—5Е32, 5Е44—5Е46, 5И140, 5И141. Термодинамика коллоидов 5Б844, 5Б849

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер

5Б552. Кинетика и термодинамика химических реакций в стационарных состояниях. Nakamura Takashi. Kinetics and thermodynamics of the steady state of chemical reactions. «J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.», 1959, 7, № 3, 224—244 (англ.).—Рассматривается применение общих принципов термодинамики необратимых процессов для описания хим. р-ций в стационарных состояниях. Е. Никитин

5Б553. Колеблющиеся температуры в кинетике реакций. I. Определение энергии активации из концентрации в стационарном состоянии. Crowell Thomas I. Oscillating temperatures in reaction kinetics. I. Activation energy from steady state concentration. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 902—904 (англ.).—Показано, что для одностадийной обратимой р-ции при быстром периодич. изменении т-ры от  $T'$  до  $T''$  устанавливается стационарное состояние, соответствующее эффективной константе равновесия  $K_s = (nk'_1 + k''_1) / (nk''_1 + k'_1)$ , где  $n$  — отношение времен действия т-р  $T'$  и  $T''$ . Эксперим. определение функции  $K_s = K_s(T)$  дает возможность найти энергии активации прямой и обратной р-ций по отношениям  $k'_1/k''_1$  и  $k''_1/k'_1$ . Теоретич. выводы проверены на изученной ранее р-ции  $\text{AgCHO} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{AgCH}=\text{NC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . (РЖХим, 1957, № 6, 18586). Е. Никитин

5Б554. Изотопический эффект для скоростей реакций и координата реакции. Wolfsberg Max. Isotope effects on reaction rates and the reaction coordinate. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 1, 21—22 (англ.).—Показано, что влияние изотопич. замещения на константу скорости р-ции при высоких т-рах описывается выражением, которое может быть выведено как в рамках теории переходного состояния, так и из слейтеровской модели мономолекулярного распада. Различия этих двух теорий возникает только в том случае, когда ключевая константа рвущейся связи существенно отличается от силовых констант других связей молекулы.

При этом изотопич. замещение изменяет нормальные координаты комплекса в модели Слейтера, но влияет только на кинематич. коэф. в теории переходного состояния. Е. Никитин

5Б555. Сравнение параметров  $n$  и  $s$  классических теорий мономолекулярного распада Слейтера и Райса — Рамшпергера — Касселя, характеризующих уменьшение скорости распада. Schlag E. W., Rabinovitch B. S., Schneider F. W. Comparison of  $n$  and  $s$  as fall-off parameters in the Slater and Rice — Ramsperger — Kassel classical theories of unimolecular reaction. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1599—1601 (англ.).—Сравниваются ф-лы Слейтера и Райса — Рамшпергера — Касселя, описывающие мономолекулярный распад в промежуточной области давлений. Параметры  $n$  (число нормальных колебаний, приводящих к крит. растяжению диссоциирующей связи) и  $s$  (эффективное число осцилляторов), входящие в эти ф-лы, определяют при фиксированном  $b = E(\text{акт.})/RT$  производную от скорости распада по давлению  $dk/dp$ . Условие равенства  $(dk/dp)$  (Слейтер) =  $(dk/dp)$  (Кассель) использовано для выяснения функциональной зависимости  $n = n(s, b)$ . Показано, что при  $s < 4$  приближенно выполняется соотношение  $n = 2s - 1$ . При  $s > 4$   $n$  всегда меньше предельного значения  $2s - 1$ ; в частности, при  $b \approx 40$  и  $10 < s < 20$   $n$  оказывается порядка  $s$ . Е. Никитин

5Б556. Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных реакций в смесях метана, метанола, воды, аргона и криптона с йодом; участие возбужденных ионов и атомов и рассмотрение некоторых вопросов радиационной химии. Henglein A., Mucicini G. A. Mass spectrometric studies of ion-molecule reactions in mixtures of methane, methanol, water, argon and krypton with iodine: participation of excited ions and atoms and some radiation chemical considerations. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 7, 584—593 (англ.).—С помощью масс-спектрометра изучались ионно-молекулярные р-ции, происходящие в ионизационной камере масс-спектрометра в смесях  $\text{J}_2$  с различными газами (в соотношении 1:1) при бомбардировке электронами с энергией 0—35 эв. В смеси  $\text{J}_2 + \text{CH}_4$  образуются ионы  $\text{CH}_n\text{J}^+$  ( $n = 0-4$ ) вследствие р-ций  $\text{CH}_n^+ + \text{J}_2 \rightarrow \text{CH}_n\text{J}^+ + \text{J}$  (1) и  $\text{CH}_{n+1}^+ + \text{J}_2 \rightarrow \text{CH}_n\text{J}^+ + \text{J}$ . Потенциал появления иона  $\text{CH}_n\text{J}^+$  равен 10,7 эв, т. е. выше потенциала ионизации  $\text{J}_2^+$ , но ниже  $\text{CH}_n^+$ ; форма кривой эффективности ионизации для  $\text{CH}_n\text{J}^+$  совпадает с формой кривой эффективности возбуждения атомов. Сделан вывод, что  $\text{CH}_n\text{J}^+$  образуется при р-ции возбужденного иона  $\text{J}_2^{*+} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_n\text{J}^+ + \text{J}$  (без возбуждения  $\text{J}_2$  р-ция была бы эндотермичной). Относительные сечения ( $\sigma$ ) р-ций (1) ( $\sigma$  р-ции  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ , равное 130 Å<sup>2</sup>, принято за единицу) равны 4,5; 0,61; 0,80; 0,45 для  $n = 0, 1, 2, 3$  соответственно. Для  $n = 4$  нижний предел  $\sigma$  равен 0,026 при энергии электронов 35 эв. В смесях  $\text{J}_2$  с  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуются ионы  $\text{CH}_3\text{OJ}^+$  и  $\text{H}_2\text{OJ}^+$  также в результате р-ций иона  $\text{J}_2^{*+}$ ; нижние пределы  $\sigma$  р-ций их образования при энергии электронов 35 эв равны 0,27 и 0,17 соответственно. Ионы  $\text{J}_3^+$  образуются в парах  $\text{J}_2$  при р-ции  $\text{J}_2^+ + \text{J}_2 \rightarrow \text{J}_3^+ + \text{J}$ ;  $\sigma$  равно 0,32. В смесях  $\text{J}_2$  с инертными газами образуются ионы  $\text{ArJ}^+$  и  $\text{KrJ}^+$ ; ионы  $\text{HeJ}^+$  и  $\text{NeJ}^+$  не образуются.  $\text{ArJ}^+$  при низкой энергии (выше 11,5 эв) электронов образуется по р-ции  $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{J}_2 \rightarrow \text{ArJ}^+ + \text{J} + e$ , но при более высоких энергиях дает вклад также р-ция  $\text{Ar}^+ + \text{J}_2 \rightarrow \text{ArJ}^+ + \text{J}$ . В аналогичной р-ции образуется  $\text{KrJ}^+$ , но в ней участвует не атом  $\text{Kr}(^3\text{P}_2)$ , а атом  $\text{Kr}$  с гораздо более высоким возбуждением (на 0,6 эв ниже потенциала ионизации  $\text{Kr}$ ). Из того, что  $\text{J}_2$  весьма эффективно реагирует с положительными ионами ( $\sigma \approx 50 \text{ Å}^2$ , что соответствует константе скорости р-ции  $k = 1 \cdot 10^{-9} \text{ молекула}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ ), сделан вывод о необходимости учета этих р-ций в радиационно-хим. опы-

тах с добавками  $J_2$  в качестве акцептора свободных радикалов.

**5Б557.** Пиролиз алкильных гидроперексидов в газовой фазе. Kirk Alexander D., Knox John H. The pyrolysis of alkyl hydroperoxides in the gas phase. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 9, 1296—1303 (англ.).—Изучалось термич. разложение этил- (I), изопропил- (II) и трет-бутилгидроперексидов (III) при  $t$ -ре 280—380°С. Р-ция проводилась в струе бензола при давл. 10—20 мм рт. ст. и содержании перекиси 0,3—0,03 мм рт. ст. в пирексовой или кварцевой трубке диам. 25 мм. Кол-во образующегося дифенила являлось мерой степени разложения перекиси по гомог. р-ции. С помощью газовой хроматографии определялись продукты —  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и углеводороды  $C_3$ — $C_4$ . Определены параметры ур-ния Аррениуса для констант скоростей гомог. и гетерог. р-ций разложения:  $E$  (гом.) = 37,7; 40,0; 37,8 ккал/моль;  $lg A$  (гом.) = 13,4; 15,2; 13,7 сек<sup>-1</sup>;  $E$  (гет.) = 18; 17; 25 ккал/моль;  $lg A$  (гет.) = 6; 6; 8 сек<sup>-1</sup> для I, II и III соответственно. Сравниваются значения параметров скорости гомог. разложения «средней диалкилперекиси» (РЖХим, 1959, № 14, 48778) и «средней алкилгидроперекиси». Показано, что первая реагирует при 400, 500 и 600°К в 300, 150 и 100 раз быстрее, чем вторая. Время жизни гидроперекиси при  $t$ -рах >300°С слишком мало, чтобы считать ее ответственной за разветвление в р-циях окисления  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$ . Близость констант скоростей гетерог. разложения I—III и  $H_2O_2$  позволила предположить, что определяющей стадией р-ции является присоединение к поверхности с последующей р-цией группы ООН.

**5Б558.** Катализ галогеноводородами в газовой фазе. Часть I. Трет-бутиловый спирт и бромистый водород. Часть II. Трет-бутиловый спирт и хлористый водород. Часть III. Изопропиловый спирт и бромистый водород. Catalysis by hydrogen halides in the gas phase. Part I. Maccoll Allan, Stimson V. R. *t*-Butyl alcohol and hydrogen bromide. Part II. Lewis K. G., Stimson V. R. *t*-Butyl alcohol and hydrogen chloride. Part III. Ross R. A., Stimson V. R. Isopropyl alcohol and hydrogen bromide. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2836—2841; 3087—3089; 3090—3094 (англ.).—I. Изучен термич. распад в газовой фазе трет-бутилового спирта (I) в присутствии HBr при 315—425°,  $p(I) = 70$ —500 и  $p(HBr) = 23$ —276 мм рт. ст. Продукты р-ции — изобутилен и вода. Р-ция гомогенная, 1-го порядка, причем константа пропорциональна  $p(HBr)$ . Найденно  $k = 9,22 \cdot 10^{12} \exp(-30400/RT)$  сек<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup>. В отсутствие HBr  $k' = 4,8 \cdot 10^4 \exp(-65500/RT)$  сек<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup> и распад начинается только при ~450°. Добавки циклогексена (ингибитора цепных р-ций) и паров  $H_2O$  не влияют на скорость р-ции. Авторы предполагают, что катализированный HBr распад протекает молекулярно.

II. Изучен термич. распад в газовой фазе I в присутствии HCl при 328—454°,  $p(I) = 70$ —585,  $p(HCl) = 70$ —210 мм рт. ст. Продукты р-ции — изобутилен и вода. Изменение  $S/V$  слабо влияет на скорость р-ции, что указывает на преимущественно гомог. характер распада. Добавки циклогексена не влияют на скорость. Распад, по-видимому, протекает молекулярно с  $k = 2 \cdot 10^{12} \exp(-32700/RT)$  сек<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup>. В отсутствие HCl энергия активации 54,5 ккал/моль. Константа распада 1-го порядка и пропорциональна давлению HCl. Распад I при совместных добавках HCl и HBr протекает как две независимые каталитич. р-ции.

III. Изучен распад в газовой фазе изопропилового спирта (II) в присутствии HBr при 370—520°,  $p(II) = 150$ —240 и  $p(HBr) = 75$ —151 мм рт. ст. При  $t$ -рах >450° с заметной скоростью идет некатализированный распад, составляющий при 520° 40% и при 440° 5% от общей скорости р-ции. Добавки циклогексена и пропелена и изменение  $S/V$  практически не влияют на ско-

рость ( $wk$ ) катализированной р-ции. Продукты распада катализированной р-ции — пропилен и  $H_2O$ . При  $t$ -ре >450° появляются продукты некатализированной р-ции — ацетон, пропан,  $C_3$ -углеводороды.  $wk$  зависит в 1-й степени как от [II], так и от [HBr];  $k = 10^{12} \cdot \exp(-33200/RT)$  сек<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup>. Добавки HBr катализуют также распад  $C_2H_5OH$  (при  $t$ -ре >470°). Относительные скорости распада спиртов I: II: этанол = 1: 2,10<sup>-2</sup>: 1,10<sup>-3</sup>.

**5Б559.** Обнаружение атомов водорода в реакциях фотопереноса электрона. Шелимов Б. Н., Бубнов Н. Н., Фок Н. В., Воеводский В. В. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 1, 145—148.—В системах  $FeSO_4$ — $H_2O$ — $H_2SO_4$ ,  $FeSO_4$ — $D_2O$ — $H_2SO_4$ ,  $FeSO_4$ — $H_2O$ — $H_3PO_4$ ,  $KJ$ — $H_2O$ — $H_2SO_4$ ,  $KJ$ — $H_2O$ — $H_3PO_4$  и  $C_6H_6$ — $H_2O$ — $H_2SO_4$ , облученных УФ-светом при 77°К, методом электронного парамагнитного резонанса однозначно показано образование атомов H, что свидетельствует о протекании в данных системах р-ции фотопереноса электрона:  $M + H_2O + h\nu \rightarrow M^+ + OH^- + H$ , где  $M = Fe^{2+}$ ,  $J^-$  и  $C_6H_6$ .

**5Б560.** Микрокалориметрическое исследование кинетики разложения перекиси водорода в щелочном растворе. Dorabialska Alicja, Kolodziejczak Karol. Mikrokalorymetryczne badania kinetyki rozkladu  $H_2O_2$  w środowisku alkalicznym. «Zesz. nauk. Politechn. łódz.», 1960, № 28, 3—15 (польск.; реанем.).—Кинетика разложения  $H_2O_2$  в щел. р-ре при pH 12,2—12,8 изучалась в адиабатич. микрокалориметре. Чувствительность прибора составляла 0,0036° на 1 мм шкалы. Продолжительность выделения тепла в разных опытах составляла 5,9—310 час. Выделение тепла является постоянной величиной (21,64 ккал/моль  $H_2O_2$ ) независимо от конц-ии  $H_2O_2$ , что подтверждает предположение (РЖХим, 1956, № 17, 53933) о протекании р-ции между  $H_2O_2$  и ионами  $OOH^-$ . При конц-иях  $H_2O_2$ , меньших конц-ии  $OOH^-$ , р-ция следует 2-му порядку с константой скорости 0,180 при 21°. Если конц-ия  $H_2O_2$  больше конц-ии  $OOH^-$ , то р-ция протекает по автокаталитич. закону вследствие действия образующихся ионов  $OH^-$ . При этом отношение периода полураспада к начальной конц-ии  $H_2O_2$  сохраняется постоянным.

**5Б561.** Некоторые предварительные наблюдения над катализированным йодидом восстановлением перманганата в щелочных средах. Gupta Yugul Kishore. Some preliminary observations in the iodide catalyzed reduction of permanganate in alkaline solutions. «Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim.», 1960, 8, № 3, 79—81 (англ.; реанем.; русск.).—Скорость восстановления  $KMnO_4$  в щел. среде уменьшается с увеличением  $[KMnO_4]$  и с уменьшением  $[OH^-]$ . Добавление  $KJ$  в кол-ве  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  сильно ускоряет процесс во всем интервале конц-ий  $KMnO_4$  (0,001—0,01 н.) и  $NaOH$  (0,04—4,8 н.). Йодометрич. методом показано, что окислительная способность восстановленного зеленого р-ра на 0,1 меньше, чем у исходного перманганата при  $[OH^-] < 3,2$  н.

**5Б562.** Кинетика окисления кислородом суспензий гидрата закиси железа в водных растворах сульфата железа (II). Мацевский Б., Лепинь Л. «Latv. PSR Zinātņu Akad. vēstis», «Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 6, 85—88 (реанем.; русск.).—Изучена кинетика окисления кислородом суспензий  $Fe(OH)_2$  в водн. р-ре в присутствии избытка  $FeSO_4$  при 20°. Кол-во поглощенного  $O_2$  сначала растет во времени, затем становится постоянным. Прекращение поглощения  $O_2$  наступает тем раньше, чем меньше начальное отношение  $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ , причем кол-во поглощенного  $O_2$  в конце р-ции равно начальному кол-ву  $Fe(OH)_2$  в суспензии. Сделан вывод, что в условиях опытов окислению подвергается  $Fe^{2+}$  лишь в твердой фазе.

**5Б563.** Окисление глицерина йодной кислотой в присутствии борной кислоты. Ploquin Jean.

Neau C. I. presence of № 12, 2211. дения глиц при состо  $H_2BO_3$  к г периодат. текает по наблюдает что образ зает обра глицерина окисления

5Б564. детидов в долизация шиванием zione di al L'aldeide ital.), 1960. структура перемиш зультаты скорости  $t$ -р 0—25° тора [NaO симость а Энергия а щении, чт участия в поправки стандты ( $\sim 2$  раз старой кон

5Б565. нетика ре ном раств studien. I. Benzaurins Lösungen. (нем.; реанем.; русск.) (Т) бензау модн. р-ре силе 0,05. являющаю ными ком четными II и их цм не прев замещени или мало ск. РЖХИ

5Б566. метиловы иттиловы Linn a n alkoxymet tymehtyl 566—583 ( лиза б-хл и ускусно в т-рах 0— ным обра молекуляр гидролиза но механ тельно ме параметр 1956, № 1 5Б567. ной кисл вале в ин

Neau Claude. Oxydation périodique du glycérol en présence d'acide borique. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 12, 2211—2212 (франц.).—Изучалась кинетика окисления глицерина периодатом в присутствии  $H_2BO_3$  при постоянной конц-ии глицерина  $M/10$ , отношении  $H_2BO_3$  к глицерину 0; 0,5; 1 и 2 и 10-кратном избытке периодата. Значения pH 1,6; 6,3; 8,2 и 13,5. Р-ция протекает по закону 1-го порядка. При pH 6,3 и выше наблюдается катализ борной к-той. Предполагается, что образование глицероборатных комплексов облегчает образование циклич. диэфиров йодной к-ты и глицерина, являющихся промежуточными продуктами окисления глицерина.

B. Кнорре 5Б564. Скорость альдольизации алифатических альдегидов в непрерывном процессе. Сообщение III. Альдольизация ацетальдегида в реакторе с полным перемешиванием. Beltrame Paolo. Velocità di aldolizzazione di aldeidi alifatici in processo continuo. Nota III. L'aldeide acetica in un reattore omogeneo. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2-3, 239—246 (итал.).—Описана конструкция установки с проточным реактором и полным перемешиванием потоков реагентов и приведены результаты проведенных на ней опытов по изучению скорости альдольизации ацетальдегида (I) в интервале  $t$  0—25°, конц-ии I 0,54—2,0  $M$  и конц-ии катализатора  $[NaOH]$  0,5—7,4  $\cdot 10^{-2} M$ . Найдена линейная зависимость константы скорости р-ции ( $k_1$ ) от  $[OH^-]$ . Энергия активации равна 14,2 ккал/моль, а при допущении, что гидратированная форма I не принимает участия в р-ции, и при внесении соответствующей поправки 10,8 ккал. Ранее полученная величина константы (сообщение II, РЖХим, 1959, № 4, 11076) в ~2 раза меньше, что объясняется недостатками старой конструкции реактора.

B. Шекин 5Б565. Изучение бензаурина. III. Равновесие и кинетика реакции бензаурина и 4"-хлорбензаурина в водном растворе. Hansson Hans Gustaf. Benzaurin-studien. III. Gleichgewichte und Reaktionskinetik des Benzaurins und des 4"-Chlor-benzaurins in wässrigen Lösungen. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 2, 407—427 (нем.; рез. англ.).—Спектрофотометрически изучены кинетика и равновесие протолиза (Пр) и гидролиза (Г) бензаурина (I) и 4"-хлорбензаурина (II) в 2%-ном водн. р-ре ацетона при разных pH при 20° и ионной силе 0,05  $M$ . Механизм р-ции включает быстро устанавливающиеся равновесия Пр I или II с окрашенными компонентами, Пр продуктов Г I или II с бесцветными компонентами и медленные стадии Г I или II в их продуктах Пр, представляющие собой обратимые превращения цветной системы в бесцветную. Замещение водорода хлором в свободном пара-положении мало влияет на константы Пр и Г I и II. Часть II см. РЖХим, 1960, № 11, 42671.

A. Реканд 5Б566. Кислотный катализ сольволиза алкоксиметиллов эфиров. Часть 5. Гидролиз  $\beta$ -хлорэтоксиметиллов сложных эфиров. Salomaa Pentti, Linnantie Raili. The acid-catalysed solvolysis of alkoxymethyl esters. Part 5. Hydrolysis of  $\beta$ -chloroethoxymethyl esters. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 3, 566—593 (англ.).—Изучена кинетика кислотного гидролиза  $\beta$ -хлорэтоксиметиллов эфиров муравьиной (I) и уксусной (II) к-ты в воде при конц-ии  $HCl$  0,05—0,7  $M$  и  $t$  0—70°. Гидролиз I при низких  $t$ -рах идет главным образом по механизму  $A_{AC}2$ . Оценена доля мономолекулярного механизма от суммарной скорости гидролиза. Гидролиз II происходит главным образом по механизму  $A_{AL}1$  и доля механизма  $A_{AC}2$  значительно меньше. Определены константы скоростей и параметры ур-ния Аррениуса. Часть 4 см. РЖХим, 1960, № 1, 439.

A. Реканд 5Б567. Кинетика реакции между фтористоводородом и анионом 2,4,6-тринитротолуола в этаноле в интервале температур от -90 до -50°. Caldin

E. F., Jackson R. A. The kinetics of the reaction between hydrofluoric acid and the anion of 2,4,6-trinitrotoluene in ethanol from -90° to -50°. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2413—2420 (англ.).—Спектрофотометрически исследована кинетика р-ции между HF и анионом  $[2,4,6-(NO_2)_3(C_6H_2)CH_2^-]$  (А-) в этаноле с добавкой 0,9 вес.% толуола в интервале  $t$ -р от -50 до -90° при постоянной ионной силе  $<0,002$ . Самой медленной стадией является переход протона  $HF + A^- \rightarrow AH + F^-$ . Установлено кинетич. ур-ние  $2,303 \cdot s'' = k_{-1} + k_2[HF] + k_3[C_2H_5OH_2^+] + k_3H[H_3O^+]$ , где  $2,303 \cdot s''$  — суммарная константа скорости 1-го порядка. С учетом равновесий получено  $2,303 \cdot s'' = k_{-1} + k_2[HF] + k_3[HF]/[F^-]$ . Определены значения констант скоростей и параметров ур-ния Аррениуса. Константы скорости для HF в 6 раз и для  $C_2H_5OH_2^+$  в 30 раз меньше, чем это следует из соотношения Бревеста для карбоновых к-т.

A. Реканд 5Б568. Влияние замещающего фтора на скорость гидролиза хлористого метана. Boggs James E., Mosher Helene P. The effect of fluorine substitution on the rate of hydrolysis of chloromethane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3517—3519 (англ.).—Методом титрования изучена кинетика гидролиза хлорметана, фторхлорметана и дифторхлорметана с исходными конц-иями 0,001—0,01  $M$  при  $t$ -рах 60—180°. Константы скорости регулярно уменьшаются при увеличении степени фторирования. Энергии активации всех трех изученных соединений уменьшаются при повышении  $t$ -ры, их значения лежат в пределах 21—23 ккал/моль.

A. Реканд 5Б569. Кинетика щелочного гидролиза хлороформа в этаноле. Bose Sameer. Kinetics of the alkaline hydrolysis of chloroform in ethanol. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 6, 325—328 (англ.).—Кинетика гидролиза  $CHCl_3$  в присутствии KOH изучена в 95%-ном этаноле при 20—40°. Р-ция следует 1-му порядку по  $CHCl_3$ , а по KOH — 1-му порядку в избытке  $CHCl_3$  и 2-му порядку в избытке KOH. При эквимол. кол-вах реагентов энергия активации 33,3 ккал/моль, энтропия активации 44 энтр. ед. при 25°. Автор считает, что в избытке KOH происходит не только переход протона к ионам  $OH^-$ , но и замещение Cl на OH. A. Ревзин 5Б570. Изучение гидролиза  $m$ - и  $n$ -ксилолеульфоновых кислот. Mura moto Yoshihiro. «Юки госэй какаку кёкайси», J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1960, 18, № 6, 388—394 (японск.; рез. англ.).—Кинетика гидролиза  $m$ - (I) и  $n$ -ксилолеульфоновой к-ты (II) определялась в присутствии  $H_2SO_4$  разных конц-ий; непрореагировавшая I или II определялась в виде В-соли. Р-ция обратима; определены константы скорости  $k = k_1 + k_2 = (1/t) \ln[x_e/(x_e - x)]$  и энергия активации. Зависимость  $\lg k_1$  и  $\lg k_2$  от кислотной функции  $p$ -ра  $H_0$  прямая с наклоном соответственно 0,7 и 1,67 для I при 100° и 0,6 и 1,5 для II при 130°. Не наблюдается гидролиза при обработке I или II серной к-той с уд. в.  $>1,652$ .

Резюме автора 5Б571. Влияние сольватации и относительные скорости. II. Некоторые бензилхлориды в метаноле. Clement Robert A., Naghizaden Jamshid N., Rice Marian R. Solvation effects and relative rates. II. Some benzyl chlorides in methanol. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2449—2454 (англ.).—Дается общий анализ влияния сольватационных эффектов на относительную скорость хим. р-ций. Определены константы скорости сольволиза  $n$ -метилхлорбензола (I), хлорбензола (II) и  $n$ -бутилхлорбензола (III) в среде метанола при 25°, а также давление паров чистых препаратов I, II, III и постоянные Генри при той же  $t$ -ре для  $p$ -ров I, II и III в метаноле. На основе изученных р-ций сольволиза рассматривается влияние строения I, II и III на их реакционную способность. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 15, 52688. A. Реканд



**5Б572.** Кинетика и механизм обратимого элиминирования, обмена дейтерия и радиохлора и перегруппировки гидрохлорида камфена в нитробензоле. Pocke Y. Kinetics and mechanisms of reversible elimination, deuterium and radiochlorine exchange, and rearrangement of camphene hydrochloride in nitrobenzene. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 216—217 (англ.).—Кинетика р-ций камфена (I) изучалась в р-ре нитробензола при 25°. Присоединение HCl с образованием гидрохлорида камфена (II) следует уравнению  $-d[I]/dt = k_2[II][HCl]$ , где  $k_2 = 2,56 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ сек.}$  Обмен Cl<sup>36</sup> между II и HCl<sup>36</sup> происходит со скоростью  $v = k_1[II] + k_2[II][HCl]$ , где  $k_1 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$  и  $k_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль сек.}$  Перегруппировка в изоборнилхлорид III следует уравнению  $v = k[R][HCl]$ , где  $k = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль сек.}$  Скорость элиминирования HCl из II следует 1-му порядку и не зависит от концентрации 2,6-луидина и трибензилламина. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NCl катализирует эту р-цию только в больших концентрациях; HCl и DCl сильно катализируют ее. Обмен D между II и DCl является следствием обратимой р-ции элиминирования. В механизме р-ций участвуют I·H<sup>+</sup> и HCl<sub>2</sub><sup>+</sup>. При присоединении HCl к I скорость образования II определяется переносом H<sup>+</sup> от HCl к I с образованием ионной пары I·H<sup>+</sup>·HCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, а получение III — переносом Cl<sup>-</sup> к вторичному центру в катионе I·H<sup>+</sup>.

**5Б573.** Превращение циклопентадиена в новые бициклопентилловые производные. Кинетика и механизм. Blakely C. F., Wassermann A. Conversion of cyclopentadiene into new bicyclopentyl derivatives. Kinetics and mechanism. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4738, 662—663 (англ.).—Скорость р-ции 2-циклопентадиена (I) с трихлоруксусной к-той (II) с образованием трихлоруксуснокислого эфира 3-(цикло-2',4'-диенил)-циклопентанола следует 1-му порядку по I и 2-му порядку по II с константой скорости  $k(\text{л}^2/\text{моль}^2 \text{ сек.}) = 10^{4,3} \cdot \exp(-9900/RT)$  в CCl<sub>4</sub> и  $10^{4,4} \cdot \exp(-9700/RT)$  в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Отношение скорости димеризации I (Rubin и др., J. Chem. Soc., 1949, 3046) к скорости изученной р-ции 4,4 и 0,022 при концентрациях II 0,0050 и 1,0 M соответственно. Предложен механизм с участием ионных пар C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> — II<sup>-</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> — II<sup>-</sup> и C<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>2+</sup> — 2II<sup>-</sup>.

**5Б574.** Кинетическое изучение хлорирования олефинов. Kuriasose J. C. A kinetic study of the chlorination of olefins. «Indian J. Appl. Chem.», 1959, 22, № 5-6, 181—188 (англ.).—Хлорирование изобутилена, 2-бутена, циклогексена, 1-гексена, 2-гептена и 3-гептена проводилось в р-ре CCl<sub>4</sub> и в смеси CCl<sub>4</sub> — дихлорэтан при 0° и 20°. Математич. обработка результатов приводит автора к выводу, что р-ции присоединения и замещения в отсутствие катализатора являются параллельными р-циями одного порядка, протекающими через общее промежуточное соединение. Добавки J<sub>2</sub>, HCl и FeCl<sub>3</sub> действуют на стадии, не являющиеся общими для р-ций присоединения и замещения.

**5Б575.** Преобладающий процесс гибели электронов в мантии ацетилено-воздушного пламени. Williams H. The predominant process of electron decay in the mantle of an acetylene-air flame. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 269—276. Discuss., 283—286 (англ.).—Затухание ионизации в пламенных газах разреженных ацетилено-воздушных пламен определялось методом взаимодействия потока продуктов горения с резонирующим электрич. контуром, с одновременным определением скорости течения методом трассирующих частиц. Для процесса рекомбинации должна иметь место линейная зависимость  $1/N$  от  $t$  (где  $t$  — время,  $N$  — число электронов), для процесса присоединения электронов к нейтр. молекулам — линейная зависимость  $\lg N$  от  $t$ . Из результатов измерения следует, что при высоких значениях  $N$  преобладает первый процесс, а при удалении от зоны р-ции на расстояние  $> 6 \text{ см}$  — второй.

А. Соколик

**5Б576.** Изменение состава по сечению в искриленных ламинарных фронтах пламени. Markstein G. H. Composition traverses in curved laminar flame fronts. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 289—295. Discuss., 407—409 (англ.).—Выбранное в качестве типичного двухразмерного пламени ячеечное пламя щелевой горелки исследовалось с помощью отбора проб и анализа продуктов на различных расстояниях от фронта свечения методом газовой хроматографии. Для пламен богатых пропаном-водных смесей получены профили конечных исходных и конечных продуктов (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) и продуктов пиролиза (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>). Профили конечных существенно отличаются для гребней и долин ячеечного пламени, в частности, более низкими пиками для CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в долинах и исчезновением C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при большем удалении от фронта свечения; наоборот, значительные концентрации CH<sub>4</sub> и особенно C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> сохраняются вплоть до зоны свечения. Это указывает на затяжку пиролиза в зонах пламени, вогнутых относительно свежего газа. Роль преимущественной диффузии O<sub>2</sub> по сравнению с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> подтверждается тем, что отношение [C/N]/[C/N]<sub>нач</sub> на гребнях выше на 4—8%, чем в долинах. Этому соответствует и значительно более высокая т-ра пламени на гребнях, чем в долинах, вычисленная из состава продуктов и равновесия водяного газа. А. С.

**5Б577.** Исследование химизма диффузионных пламен. Gordon A. S., Smith S. R., McNesby J. R. Study of the chemistry of diffusion flames. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 317—324. Discuss., 407—409 (англ.).—В диффузионных пламенах (ДП) CH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>OH исследовалось изменение конечных продуктов пиролиза и окисления с расстоянием от оси пламени. Пробы газа анализировались масс-спектрометрически и методом газовой хроматографии. Одновременно с помощью термометры определялся профиль т-ры. Наличие O<sub>2</sub> по всему сечению ДП CH<sub>4</sub> указывает на участие O<sub>2</sub> в ускорении процесса пиролиза CH<sub>4</sub> так, что ДП можно рассматривать как очень богатое пламя предварительно перемешанных газов. Концы CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O в ДП не соответствуют равновесию водяного газа. Отмечаются полное отсутствие CH<sub>2</sub>O в ДП CH<sub>4</sub> и значительные кон- CH<sub>2</sub>O в ДП CH<sub>3</sub>OH при ~1150°. Образование сажи в ДП авторы связывают с присоединением свободных радикалов к ненасыщенным соединениям и с их последующей дегидрогенизацией. В качестве предварительного этапа к исследованию этих р-ций определены энергии активации р-ций отрыва атомов H от ряда насыщ. и ненасыщ. углеводородов при их р-ции с радикалами CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub>.

**5Б578.** Масс-спектрометрический анализ пламени и дымовых газов. Bunt E. A. Mass analysis of flames and flue gases. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 325—331. Discuss., 407—408 (англ.).—Масс-спектрометрический анализ газов, непосредственно отбираемых из пламени горелки ацетилена с кислородом в воздухе и угольного газа с воздухом, а также из выхлопа двигателя внутреннего сгорания и котельных дымовых газов, не обнаружил существенных различий в составе продуктов, за исключением пиков ионов <sup>14</sup>N<sup>+</sup> и <sup>16</sup>O<sup>+</sup>, свойственных спектрам пламен.

**5Б579.** Избыток энthalпии и возникновение и стабильность волн сгорания. Elbe G. von, Dewis R. Excess enthalpy and the initiation and stability of combustion waves. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 342—346. Discuss., 409—411 (англ.).—Обсуждение эксперим. данных и логич. рассуждений по поводу гипотезы авторов о горбе энthalпии, создаваемом источником зажигания, как необходимым условием для возникновения и развития сферич. фронта пламени.

А. Соколик

смесях. Flame propagation in curved laminar flame fronts. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 357. Discuss., 407—409 (англ.).—Теория ячеечного пламени исследовалась с помощью отбора проб и анализа продуктов на различных расстояниях от фронта свечения методом газовой хроматографии. Для пламен богатых пропаном-водных смесей получены профили конечных исходных и конечных продуктов (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) и продуктов пиролиза (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>). Профили конечных существенно отличаются для гребней и долин ячеечного пламени, в частности, более низкими пиками для CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в долинах и исчезновением C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при большем удалении от фронта свечения; наоборот, значительные концентрации CH<sub>4</sub> и особенно C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> сохраняются вплоть до зоны свечения. Это указывает на затяжку пиролиза в зонах пламени, вогнутых относительно свежего газа. Роль преимущественной диффузии O<sub>2</sub> по сравнению с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> подтверждается тем, что отношение [C/N]/[C/N]<sub>нач</sub> на гребнях выше на 4—8%, чем в долинах. Этому соответствует и значительно более высокая т-ра пламени на гребнях, чем в долинах, вычисленная из состава продуктов и равновесия водяного газа. А. С.

**5Б582.** окин ут- dation and Combust., 391. Discuss., 16514.

**5Б583.** рядов при H. E. P. rments of spr- London», Исследова- для искр- соединен- При отсут- лений, к- ялебатель- сопротивл- нисающим грн. цеп- али в це- 5Б584.

сторания, Combustion Sympos. 1956, 664- сферич. и характери- Максим. с- душих с- начальной- лим. данн- Сферич. и- пендикуля- таты. Ис- в реактор- (Δp/p)<sup>1/2</sup>, 5Б585.

скорости Shipma flow by p-

5Б580. Распространение пламени в двухфазных смесях. Sundukov I. N., Predvoditelev A. S. Flame propagation in two-phase mixtures. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 352—357. Discuss., 409—414 (англ.).—Излагается математическая теория процесса сгорания воздушной струи с распыленным жидким топливом, рассматривающая процесс как распространение прерывистого воспламенения очагов паро-воздушной смеси. Согласно теории, скорость горения изменяется с соотношением топлива к воздуху ( $\alpha$ ) в струе, давая максимум при  $\alpha = 0,8-0,9$ . Такая же зависимость получена для скорости сгорания в воздушном потоке распыленного бензина, измеряемом по наклону края пламени горелки. А. Соколик

5Б581. Обобщенная диаграмма стабильности пламени для предсказания взаимозаменяемости газов. Krevelen D. W. van, Chermin H. A. G. Generalized flame stability diagram for the prediction of interchangeability of gases. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 358—368. Discuss., 409—414 (англ.).—Излагается метод расчета взаимозаменяемости газов в сложных смесях с сохранением характеристик стабильности пламени, выраженных положением максимума кривой обратного проскака, ее ширины и положением кривой срыва. Эти характеристики даются в обобщенных безразмерных координатах — относительных величинах градиента скорости и концентр.

А. Соколик  
5Б582. Высокотемпературное окисление и горение окиси углерода. Соболев Г. К. High-temperature oxidation and burning of carbon monoxide. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 386—391. Discuss., 409—414 (англ.).—См. РЖХим, 1959, № 6, 18514.

А. Соколик  
5Б583. Исследование характеристик искровых разрядов применительно к опытам с зажиганием. Rose H. E., Friede T. An investigation of the characteristics of spark discharges as employed in ignition experiments. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 454—463. Discuss., 488—494 (англ.).—Исследовались осциллограммы разрядов (типичных для искрового зажигания) между электродами, присоединенными к конденсатору с емкостью  $<1000$  мкф. При отсутствии в цепи индуктивностей и сопротивлений, кроме паразитных, получается затухающий колебательный разряд, в значительной части которого сопротивление промежутка остается постоянным и зажигание в основном от полного сопротивления электрической цепи. Исследовались также разряды при введении в цепь сопротивлений.

А. Соколик  
5Б584. Стабилизация горения в сферической камере сгорания. Clarke A. E., Harrison A. J., Odgers J. Combustion stability in a spherical combustor. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 664—673. Discuss., 737—742 (англ.).—В обычном сферич. гомог. реакторе исследовались предельные характеристики р-ции сгорания в смеси  $C_3H_8$  — воздух. Максимум скорости объемного тепловыделения для воздушных смесей  $C_3H_8$  и изоктана при одной и той же начальной т-ре оказались одинаковыми. Анализ эксперим. данных приводит для  $C_3H_8$  к порядку р-ции  $\sim 1,8$ . Сферич. и цилиндрич. инжекторы с отверстиями, перпендикулярными оси цилиндра, дали сходные результаты. Исследование влияния смешения на горение в реакторе показало, что учет параметра смешения  $(Ar/p)^{1/2}$ , где  $p$  — давление в исходной смеси,  $Ar$  — разность между  $p$  и давлением в камере сгорания, несомненно уменьшает разброс результатов, полученных для инжекторов с разной общей площадью отверстий.

А. Борисов  
5Б585. Стабилизация пламени в потоке с высокими скоростями пилотными пламенами. Jensen W. P., Shipman C. W. Stabilization of flame in high speed flow by pilot flames. «7th Sympos. Combust. London—

Oxford 1958. London», 1959, 674—680. Discuss., 737—742 (англ.).—Изучались пределы воспламенения плотным пламенем бедных пропано-воздушных смесей в турбулизированном потоке с прямоугольным профилем скоростей. Получена зависимость пределов воспламенения от диаметра пилотной горелки, отношения скорости продуктов горения к скорости основного потока ( $U_p/U_s$ ) и от скорости основного потока. С увеличением  $U_p/U_s$  концентр. топлива на пределе воспламенения уменьшаются и при  $U_p/U_s > 3$  стремятся к постоянным значениям, величина которых тем меньше, чем больше диаметр пилотной горелки. Авторы полагают, что поджигание смеси  $C_3H_8$  — воздух вызвано нагреванием центрального ядра потока продуктами горения пилотной горелки. А. Борисов

5Б586. Теория стабилизации пламени плохообтекаемым телом. Cheng S. I., Kovitz A. A. Theory of flame stabilization by a bluff body. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 681—691. Discuss., 737—742 (англ.).—Используя выражение для длины зоны смешения продуктов горения и свежей смеси в ламинарном слое за плоской пластиной и условие баланса энергии в зоне рециркуляции за плохообтекаемым телом, авторы получают условие стационарности пламени, устанавливающегося за этим телом. Считается, что пламя устанавливается в месте, где т-ра смеси продуктов горения и реагирующих газов достигает максимума. Из рассмотрения поведения тока газа, идущего из зоны рециркуляции в негоревшую смесь, сделан вывод, что срыв пламени возможен и при постоянной т-ре газа в зоне рециркуляции и что дополнительный вырост горючей смеси в трубку тока приведет к увеличению скорости потока на пределе стабилизации пламени. А. Борисов

5Б587. Изучение обмена между зоной рециркуляции за стабилизатором пламени и внешним потоком. Bovina T. A. Studies of exchange between recirculation zone behind the flameholder and outer flow. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 692—696. Discuss., 737—742 (англ.).—Описан метод эксперим. определения среднего времени пребывания газа в зоне рециркуляции (ЗР) за стабилизатором пламени как в потоках нереагирующих газов, так и при горении. В нереагирующем газе время регистрировалось трассирующим методом, при горении — по свечению паров Na. Полученные данные о временах пребывания газа в ЗР и о коэф. диффузии на границе ЗР качественно объясняются наличием турбулентного диффузионного обмена между ЗР и внешним потоком. А. Борисов

5Б588. Теоретический анализ систем, определяющих скоростью многоступенчатой реакции. Hardcastle J. W. A theoretical analysis of multistage reaction rate controlled systems. «7th Sympos. Combust., London—Oxford 1958. London», 1959, 697—704. Discuss., 737—742 (англ.).—Выведены ур-ния для расчета характеристик гомог. адиабатич. реактора, ввод топлива и окислителя в который производится последовательными ступенями по длине реактора. Исходя из принятых констант скоростей р-ций, проведен анализ двухстадийного реактора, работающего на изоктане и воздухе; анализ показал, что разделение процесса горения на стадии обеспечивает значительное увеличение эффективности горения. Миним. объем реактора для данной смеси и заданной конечной эффективности горения получается, когда все топливо вводится на 1-й стадии. Для реактора, работающего на бедных смесях, миним. объем р-ра получается, когда все горение проводится при  $\alpha = 1$  с последующим введением избыточного воздуха. А. Борисов

5Б589. Вывод соотношений для вторичного запуска турбореактивного двигателя на высоте. Brewster H. M., Kush A. Development of a turbo-jet altitude windmill re-light correlation. «7th Sympos. Combust.

London — Oxford 1958. London, 1959, 705—711. Discuss., 737—742 (англ.).—Получены соотношения, связывающие условия в камере сгорания турбореактивного двигателя с форсуночной системой распыла топлива, выполнение которых необходимо для успешного повторного запуска двигателя на высоте. Соотношения выведены из эксперим. данных для двух двигателей и с двумя различными топливами. Авторы считают, что эти соотношения можно использовать для предсказания пределов успешного запуска данного двигателя при работе его на различных топливах. А. Борисов

5Б590. Определение параметров горения в ракетном двигателе с помощью расширяющегося реактора. Gill G. S., Eckel E. F., Williams F. A., Penner S. S. Determination of rocket motor combustion parameters by means of a diverging reactor. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 712—724. Discuss., 737—742 (англ.).—Теоретически рассмотрено течение газа, в котором происходит экзотермич. р-ция, в расширяющемся сопле. Получены параметры истечения для случая, когда р-ция завершается при переходе дозвукового течения свежей смеси в сверхзвуковое течение продуктов. Численное интегрирование дифференциальных ур-ний для параметров течения проводится от точки, в которой скорость реагирующего газа переходит через скорость звука. Представлено и аналитич. приближенное решение этих ур-ний. Экспериментально получены профили давления в расширяющемся сопле для течения с р-цией предварительно неперемешанных жидкого  $O_2$  и керосина. В выводах отмечается, что вблизи инжектора определяющим по скорости является процесс смешения (кажущаяся энергия активации  $\sim 2$  ккал/моль), а ниже по потоку определяющей является хим. р-ция с энергией активации  $\sim 30$  ккал/моль. А. Борисов

5Б591. О преддетонационном периоде распространения пламени. Порог В. А. (Попов В. А.). On the pre-detonation period of flame propagation. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 799—806. Discuss., 878—880 (англ.).—По эксперим. данным, описанным ранее (РЖХим, 1958, № 13, 42609), излагается применение метода характеристик для анализа фоторегистратив непрерывной развертки ускорения дефлаграционного горения с переходом в детонацию в смеси  $2H_2 - O_2$  и вибрационного распространения пламени в смесях  $CO - O_2$ . А. Соколик

5Б592. Некоторые наблюдения о переходе дефлации в детонацию. Adams G. K., Pack D. C. Some observations on the problem of transition between deflagration and detonation. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 812—819. Discuss., 878—880 (англ.).—Преддетонационное ускорение пламени в трубе объясняется в начальной фазе увеличением скорости горения под действием на фронте пламени крупномасштабной турбулентности, а в конечной фазе — дополнительным увеличением скорости р-ции в пламени за счет повышения т-ры и давления свежего газа под действием волн сжатия, создаваемых в процессе ускорения горения. Возникновение детонации в жидких ВВ происходит по механизму газовой детонации после перехода ВВ в паровую фазу. А. С.

5Б593. Переход дефлации в детонацию. Cook M. A., Pack D. H., Geu W. A. Deflagration to detonation transition. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 820—836. Discuss., 878—880 (англ.).—Исследование перехода дефлаграционного горения в детонацию (Д) производилось методами непрерывной фотографии, развертки и цветной микросекундной фотографии. При Д в трубе смеси  $4H_2 + O_2$  при давл. 6 атм Д возникает за фронтом более медленной волны сгорания ( $1100-1200$  м/сек). Применяя для инициирования Д в конденсированных ВВ ударную волну, прошедшую через стеклянную пластину, помещенную между детонатором и исследуемым ВВ (теп-

ловой фильтр (ТФ) ударной волны), наблюдали возникновение Д после дефлаграционной стадии, аналогичной преддетонационному периоду в газовой Д. Расстояние от ТФ и соответствующая задержка образования Д возрастают с увеличением толщины ТФ. При толщине ТФ, несколько большей критической, можно различать отдельное распространение ударной волны и зоны р-ции. А. Соколик

5Б594. Некоторые проблемы горения высококалорийных авиационных топлив. Olson W. T., Setze P. C. Some combustion problems of highenergy fuels for aircraft. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 883—893. Discuss., 919—920 (англ.).—Обзор работ по определению термодинамич. характеристик, пределов и эффективности горения топлив, в том числе жидких гидридов бора, бора магния и алюминия. Авторы исследовали механизм образования и роста частиц оксида бора и определяли скорости осаждения их на стенках реактора при горении боросодержащих топлив. В качестве наиболее перспективных для применения в авиации предлагаются топлива, состоящие из жидких углеводородов со взвешенными в них частицами бора. А. Борисов

5Б595. Структура фронта пламени бедных смесей диборан — воздух и диборан — углеводород — воздух. Breisacher P., Dembrow D., Berl W. G. Flame front structures of lean diborane — air and diborane — hydrocarbon — air mixtures. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 894—902. Discuss., 919—920 (англ.).—На горелке плоского пламени исследовались профили конц-ий продуктов горения бедных воздушных смесей  $B_2H_6$ ,  $B_2H_6 - CH_4$  и  $B_2H_6 - C_2H_6$ . В пламенах без добавок углеводорода обнаружена одна светящаяся зона, в которой происходит окисление В и частичное окисление  $H_2$ . Окисление В заканчивается в диффузионной области за светящейся зоной. При добавлении углеводорода в светящейся зоне идет крекинг и образование  $CO$ ; эти процессы продолжают и в диффузионной области. Если т-ра газа в зоне окисления В достаточно высока или если за этой зоной производилось поджигание искрой, то устанавливалась вторая светящаяся зона, в которой заканчивалось полное окисление углеводородов. Вторая светящаяся зона может при определенных условиях сливаться с первой зоной, а при значительном уменьшении конц-ий  $B_2H_6$  или углеводорода может отойти на значительное расстояние от нее и исчезнуть. А. Борисов

5Б596. Изучение пламени алкилсиланов. Getztein M. A study of alkylsilane flames. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 903—905. Discuss., 919—920 (англ.).—Измерялись скорости пламени воздушных смесей семи алкилсиланов. Макс. скорости увеличиваются с увеличением кол-ва связей  $Si - H$  и уменьшаются с увеличением длины углеводных цепей в молекуле топлива. Влияние разветвления углеводной цепи в молекуле алкилсилана на скорость пламени выражено сильнее, чем в углеводородах аналогичного строения. А. Борисов

5Б597. Свойства самовоспламенения алкилметаллов. Marsel J., Kramer L. Spontaneous ignition properties of metal alkyls. «7th Sympos. Combust.», London — Oxford 1958. London, 1959, 906—912. Discuss., 919—920 (англ.).—Исследовались задержки воспламенения самовоспламеняющихся топлив после впрыскивания их в поток воздуха. Наиболее реакционноспособными из всех испытанных топлив оказался алюминийборгидрид, а из металлалкилов — триметилалюминий. Отмечается их применение для повторного запуска реактивного двигателя на высоте путем вырыска небольшого кол-ва пироксидных материалов в камеру сгорания. Такая система поджигания имеет меньший вес по сравнению с электрической и нечувствительна к удару. А. Борисов

5Б598

P. L. T.

Sympos.

913—918

рение

смеси

новым

разован

период

волоки

так же,

ния кап

циркон

циркон

нония в

таля с

5Б599

реакций

ter G.

geneous

30, № 3

кинети

50 назв

5Б600

волны и

ций. В

von A.

shock t.

J. Cher

использ

исследо

численн

шей вол

и давле

вать ра

для уда

в трубе

мости и

численн

гос в

и P/P,

давлени

лежат н

ных зна

40° К д

лан вы

ним P/

5Б601

волной

«Докл.

скоиче

процес

3000—50

ности п

л 2200

дуке, но

при 350

иследст

эти вел

ствител

 $O_2$  в воз

чистого

5Б602

ракетно

Adler

combust

«Aerona

15 pp.

ур-ний

ли и ес

вырыск

хим, те



5Б598. Горение титана и циркония. Harrison P. L. The combustion of titanium and zirconium. 7th Sympos. Combust., London — Oxford 1958. London, 1959, 913—918. Discuss., 919—920 (англ.).—Исследовалось горение циркониевых и титановых проволок в газовых смесях с различным содержанием  $O_2$ . Пламя по титановым проволокам распространялось прерывисто с образованием капель расплавленных продуктов, которые периодически падали с проволоки. Циркониевые проволоки в газовой смеси с содержанием  $O_2 > 50\%$  горят так же, а при меньшем содержании  $O_2$  — без образования капель. Т-ра пламени титана  $\sim 3000^\circ$ . При горении циркония она недостаточна для расплавления окиси циркония. По мнению автора, горение титана и циркония идет только на поверхности расплавленного металла без заметного испарения. А. Борисов

5Б599. Успехи химической кинетики гомогенных реакций в диссоциированном воздухе. Zinman Walter G. Recent advances in chemical kinetics of homogeneous reaction in dissociated air. «ARS Journal», 1960, 30, № 3, 233—238 (англ.).—Обзор работ по изучению кинетики р-ций, идущих в ударной волне. Библ. 50 назв. А. С.

5Б600. Ограничения метода отраженной ударной волны при исследованиях быстрых химических реакций. Brabbs Theodore A., Zlatarich Steven A., Belles Frank E. Limitations of the reflected-shock technique for studying fast chemical reactions. J. Chem. Phys., 1960, 33, № 1, 307—308 (англ.).—При использовании метода отраженной ударной волны в исследованиях по хим. кинетике т-ра может быть вычислена тремя способами: по числу Маха для падающей волны  $M_s$ , числу Маха для отраженной волны  $M_r$  и давлению в отраженной волне  $P$ , которые могут давать разные значения. Авторы измерили  $M_s$ ,  $M_r$  и  $P$  для ударной волны в Ag при давл.  $P_1 = 150$  мм рт. ст. в трубе с внутренним diam. 6 см. Получены зависимости величины  $P/P_1$  от  $M_s$ : экспериментальная, вычисленная по  $M_r$  и теоретическая для  $M_s$ , менявшегося в пределах 2,5—3,5. Измеряемые значения  $M_r$  и  $P/P_1$  зависели от размещения датчиков измерителей давления по длине трубы. Все полученные значения лежат ниже теоретических. Отклонения  $P/P_1$  от истинных значений соответствуют ошибке в значениях т-ры  $40^\circ K$  для  $M_s = 2,5$ —3,0 и  $60^\circ K$  для  $M_s = 3,0$ —3,5. Сделан вывод, что значения т-р, вычисленные по измерениям  $P/P_1$ , более надежны, чем вычисленные по  $M_r$ . В. Скурат

5Б601. О неравновесном состоянии за ударной волной в воздухе. Лосев С. А., Генералов Н. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 872—874.—Спектроскопическим методом исследованы релаксационные процессы воздуха за фронтом ударной волны при 3000—5000° K. По временной зависимости интенсивности полос поглощения  $O_2$  системы Шумана — Рунге  $\lambda$  2200 Å определена скорость диссоциации  $O_2$  в воздухе, которая оказалась равной  $3 \cdot 10^8$  и  $10^9$  мол/см<sup>3</sup> сек при 3500 и 4000° K соответственно. Возможно, что вследствие замедления колебательной релаксации  $N_2$  эти величины являются лишь верхней границей действительных констант; однако скорость диссоциации  $O_2$  в воздухе заметно превышает скорость диссоциации чистого  $O_2$  при его одинаковом парц. давлении. Е. Никитин

5Б602. Одномерная теория сгорания жидкого ракетного топлива. II. Влияние химической реакции. Adler J. A one-dimensional theory of liquid-fuel rocket combustion. II: the influence of chemical reaction. «Aeronaut. Res. Council Current Papers», 1959, № 446, 15 pp., ill. (англ.).—Решение дифференциальных уравнений 1-го порядка для изменения т-ры, радиуса капли и ее скорости в функции от расстояния от места впрыска (сообщение I, РЖХим, 1961, 4Б479), с учетом хим. тепловыделения, приводит к выводу, что т-ра

капель после начального снижения монотонно растет с уменьшением радиуса капель до максимальной при полном испарении капель. Эта т-ра может быть ниже соответствующей полному сгоранию, так что требуется дополнительная длина камеры для обеспечения эффективного сгорания. Хим. фактор линейно растет со скоростью капли и уменьшается с возрастанием энергии активации. А. Соколик

5Б603. Влияние перекристаллизации и старения на термическое разложение перманганата калия. Hill R. A. W., Welst J. N. Effects of recrystallization and storage on the thermal decomposition of potassium permanganate. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 7, 1059—1066 (англ.).—Экспериментально исследовано термич. разложение (при 221°) образцов  $KMnO_4$ : свежеперекристаллизованного, хранившегося в темноте несколько лет и находившегося несколько недель на свету. Приняты меры для устранения саморазогревания, в-ва в процессе распада. Выведена эмпирич. ф-ла, выражающая скорость термич. разложения. Выявлено каталитич. влияние продуктов распада, образующихся в различных условиях старения, а также влияние смеси  $Fe_2O_3$ . Установлено, что NaCl усиливает ускоряющее действие  $Fe_2O_3$ , NaF ослабляет его, а  $CaF_2$  не оказывает влияния. М. Баранов

5Б604. Механизм и кинетика дегидратации дигидрата двухзамещенного фосфата кальция. Rabatin J. G., Gale R. H., Newkirk A. E. The mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 491—493 (англ.).—Термогравиметрическим и рентгенографич. методами, а также путем дифференциального термич. анализа изучена дегидратация  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  в сухом и влажном воздухе и в атмосфере  $N_2$  при различных давлениях. Найдено, что во влажном воздухе или при давлениях  $N_2 \geq 3$  атм присутствие влаги катализирует дегидратацию, протекающую при этих условиях при т-рах  $\leq 135^\circ$  в одну стадию с образованием безвода.  $CaHPO_4$ . В отсутствие влаги р-ция протекает по более сложному механизму в несколько стадий; одной из стадий является образование аморфной фазы. Эта аморфная фаза сохраняется при дальнейшем нагревании до 430° даже после образования  $Ca_2P_2O_7$ ; рекристаллизация ее происходит при 530°.

Резюме авторов

5Б605. Влияние примесей на восстановление окиси никеля водородом. Iida Yoshio, Shimada Kenzo. Effect of additives on the hydrogen reduction of nickel oxide. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 32, № 1, 8—11 (англ.).—Показано, что добавление 5 мол.%  $Al_2O_3$ ,  $Li_2O$  или  $CuO$  к  $NiO$  изменяет скорость восстановления  $NiO$  водородом только в тех случаях, когда эти примеси образуют твердые р-ры с  $NiO$ ;  $CuO$  ускоряет, а  $Li_2O$  и  $Al_2O_3$  замедляют восстановление  $NiO$  водородом. Не установлено корреляции между скоростью восстановления  $NiO$  и полупроводниковыми свойствами добавок. Сделан вывод, что влияние примесей связано с их теплотами образования. Резюме авторов

5Б606. Основы теории окисления металлов и сплавов. Mrowec Stanislaw, Werber Teodor. Zarys teorii utleniania metali i stopow. «Zesz. nauk. Akad. gór.-hutn.», 1960, № 26, 5—57 (польск.; рез. англ.).—Обзор. Библ. 106 назв.

5Б607. Восстановление монокристалла закиси никеля в водороде. Iida Yoshio, Shimada Kenzo. Hydrogen reduction of a single crystal of nickel oxide. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 6, 790—793 (англ.).—Термогравиметрическим методом изучено восстановление монокристаллов  $NiO$  в  $H_2$ . Показано, что при повышении т-ры от 300 до 350° скорость восстановления  $NiO$  возрастает, а при повышении от 350 до 500° падает и при 500° достигает минимума. При дальнейшем повышении т-ры до 800° эта скорость снова возрастает. Эти данные объяснены на основании

микроскопич. исследования поверхности восстановленного Ni. Сделан вывод, что лимитирующей стадией восстановления NiO является десорбция образующейся  $H_2O$  через пористый слой восстановленного Ni. На грани (100) монокристалла NiO при восстановлении образуются кристаллы Ni с преимущественной ориентацией (100).

**Резюме авторов**  
**5Б608.** Окисление ниобия в области температур 350—750°. Aylmore D. W., Gregg S. J., Jernson W. B. Oxidation of niobium in the temperature range 350—750° C. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 6, 495—501 (англ.).—Исследована кинетика окисления Nb при 350—750° в сухом и влажном  $O_2$  при давл. 1 атм. Установлено, что при 350° и продолжительности окисления до 270 час. на Nb образуется защитная окисная пленка, а при  $t$ -рах  $\geq 400^\circ$  окисления защитными свойствами не обладает (окисление протекает с приблизительно постоянной скоростью). После окисления в течение 18 час. при 500° наступает скачкообразное ускорение процесса, заканчивающееся полным окислением образца. Подобное явление наблюдали и при более высокой  $t$ -ре. Окисление во влажном  $O_2$  при 450° происходит с меньшей скоростью, чем в сухом; при 600° влияния паров  $H_2O$  не обнаружено. Предложен механизм окисления Nb, предполагающий наличие двухсторонней (анионной и катионной) диффузии. При 600—650° наблюдали отрицательный температурный коэф. скорости окисления Nb, который авторы объясняют преобладанием одного из типов диффузии за счет другого. Переход к линейному закону обусловлен растрескиванием окисины по достижении ею некоторой предельной толщины, а резкое изменение скорости окисления на конечном этапе — разрушением образца вследствие преимущественной межкристаллитной диффузии кислорода. Ю. Козманов

**5Б609.** Повышение температуры металлического образца при окислении. Caplan D. Overtemperature in metal scaling. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 4, 359—360 (англ.).—С помощью термомпары, приваренной к поверхности образца, изучено происходящее в начальный период окисления металлов в токе  $O_2$  за счет выделения теплоты  $r$ -ции разогревание окисляемого металла. Образца до  $t$ -ры, превышающей  $t$ -ру печи. Разогрев электролитически полированных образцов Fe при окислении в токе  $O_2$  (200 мл/мин) и  $t$ -ре печи 866° достигает 47°, причем повышенная  $t$ -ра наблюдалась в течение ~1 мин. При тех же условиях окисления образец сплава Fe—30 Ni с травленной поверхностью при  $t$ -ре печи 1170° имел перегрев 29°, а электролитически полированный образец сплава Fe—26 Cr никакого перегрева не имел. Ю. Козманов

**5Б610.** О кинетике сульфирования алюминия при повышенных температурах. Mrowec Stanislaw, Wallischowa Krystyna, Werber Teodor. O kinetyce siarkowania glinu w podwyższonych temperaturach. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 337—339 (польск.; рез. нем.).—Исследована кинетика  $r$ -ции между Al и жидкой серой при 400—444°. Найдено, что для свежеполученных пластинок Al  $r$ -ция подчиняется не линейному, а параболич. закону. Авторы делают вывод, что защитное действие оказывает не пленка  $Al_2O_3$ , до начала  $r$ -ции присутствующая на поверхности образца, а образующийся при  $r$ -ции слой  $Al_2S_3$ . В. Вассерберг

**5Б611.** Кинетика гидролиза  $NOUF_3$  на воздухе. Massoth F. E., Swaney L. R., Hensel W. E., Jr. Kinetics of  $NOUF_3$  hydrolysis in air. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 414—417 (англ.).—Весовым методом изучена кинетика гидролиза твердого  $NOUF_3$  (I) на воздухе при 68—231°. Гидролиз I протекает по схеме  $NOUF_3 + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}UO_2F_2 + \frac{1}{2}UF_4 + NOF + 2HF$ . Установлено, что кинетика гидролиза I подчиняется параболич. закону. Скорость процесса лимитируется

диффузией газообразных реагентов через слой продукта  $r$ -ции. При учете гидратирования продуктов процесса зависимость константы скорости гидролиза I от  $t$ -ры подчиняется уравнению Аррениуса; энергия активации процесса найдена равной 10,9 ккал/моль.

**5Б612.** О воздействии пучков ионов аргона на металлические поверхности. Haumann Pierre. Sur l'action de faisceaux d'ions argon sur des surfaces métalliques. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1960, 57, № 7-8, 572—580 (франц.).—Обзор. Библ. 37 назв.

**5Б613.** О реакции в твердой фазе между карбонатами и арсенатами. Moncel Michel, Guérin Henri. Sur la réaction dans l'état solide entre les carbonates et les arsénates. (Note de laboratoire). «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 8-9, 1660—1665 (франц.).—Термогравиметрическим методом проведены предварительные опыты по изучению кинетики  $r$ -ции  $2BaO \cdot As_2O_5 + BaCO_3 \rightarrow 3BaO \cdot As_2O_5 + CO_2$ . Исследованы влияние различных факторов ( $t$ -ры, давления, гомогенности смесей, старения образцов) на скорость  $r$ -ции. Резюме авторов

**5Б614.** О механизме реакции трехокиси молибдена с углеродом. Hegedüs A. J., Neugebauer J. Zum Mechanismus der Reaktion von Molybdäntrioxyd mit Kohlenstoff. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 306, № 3-4, 216—226 (нем.; рез. англ.).—Методами термогравиметрии и рентгенографии. фазового анализа изучено восстановление  $MoO_3$  твердым углеродом при 100—1025°. Показано, что восстановление  $MoO_3$  до  $Mo$  протекает через экзотермич. стадию образования  $Mo_2O_3$ , причем при 505—560° возможно образование окисла промежуточного состава. При восстановлении  $MoO_3$  до  $Mo$  (эндотермич.  $r$ -ция) промежуточных продуктов не обнаружено. Показано, что образование  $Mo_2C$  начинается только после восстановления окислов молибдена. Л. Березкин

**5Б615.** Исследование взаимодействия молекулярного кислорода со свободными валентностями угля. Тихомирова Н. Н., Маркин М. И., Николаев И. В., Воеводский В. В. «Пробл. кинетики и катализа», 1960, 10, 426—428.—Изучена связь между адсорбцией  $O_2$  на угле (приготовленном пиролизом сахара при 600°) и шириной линии ( $\Delta H$ ) электронного парамагнитного резонанса. Конца свободных валентностей в угле в вакууме составляет  $5 \cdot 10^{19}$  на г. В области малых давлений  $O_2$  ( $p_{O_2}$ ) отмечено резкое увеличение  $\Delta H$  (в ~2 раза); при дальнейшем росте  $p_{O_2}$  изменение  $\Delta H$  подчиняется линейному закону. Из сопоставления результатов определения конца радикалов в угле с адсорбционными измерениями сделан вывод, что одна молекула  $O_2$  нарушает взаимодействие большого числа свободных валентностей. Авторы считают, что этот эффект вызван наличием в углях сильного сопряжения большого числа радикалов в пределах одной макромолекулы. Воздействие одной молекулы  $O_2$  на один из радикалов такой сопряженной системы может привести к существенному изменению свойств большого числа свободных радикалов в той же макромолекуле. Ю. Мошковская

**5Б616.** Микротопология поверхностной реакции кислорода и водяных паров с металлами. Gulbrausen Earl A., Soran Thomas P. Microtopology of the surface reactions of oxygen and water vapour with metals. «Disc. Faraday Soc.», 1959, № 28, 229—233 (англ.).—Электронномикроскопическим и электрогравиметрическими методами показано, что при окислении чистого Fe в сухом  $O_2$  или в парах  $H_2O$  на поверхности Fe образуются дискретные кристаллики  $\alpha-Fe_2O_3$  («усы» в  $O_2$  и тонкие пластинки в парах  $H_2O$ ). По мнению авторов, кристаллики окисла образуются в местах поверхности, обладающих повышенной реакционной способностью. А. Ш

5Б617

рия из

скопа.

физ.», 1

масс-с

опытов

рода с

положи

Найден

ствии К

при дес

ния ски

зали, ч

ния ски

вания н

Из этог

виде мо

на пове

ном слу

5Б618.

равнино

ного по

Shind

Hirota

дресс, I

Chem. S

англ.).—

интного

ванной

сильнате

диссоции

рода. На

важная

атом) во

в недис

таты пол

5Б619.

катализа

вольск

ОССР», 1

водородн

водородо

изучена

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0,05—3,47

начала

ла в кат

К<sub>2</sub>; этот

при 0,5—

лания Р

снова воз

на 1 г м

ность ме

ские сте

5Б620.

прогенно

Hard

radiation

Sources. I

130 (англ

1960, 10

5Б621.

катализ

Регинс

1960, 10

5Б622.

глас к

№ 373—38

которой

р-ции с э

р-ций

5Б617. Исследование десорбции водорода и дейтерия из палладия с помощью импульсного масс-спектро스코па. Беляков Ю. И., Ионов Н. И. «Ж. техн. физ.», 1960, 30, № 2, 216—222.—С помощью импульсного масс-спектроскопа с чувствительностью в условиях опытов  $10^{-12}$  а/см<sup>2</sup> показано, что при десорбции водорода с Pd-мембраны при 80—750° не образуются ни положительные, ни отрицательные ионы водорода. Найден также, что в условиях опыта при взаимодействии H<sub>2</sub> с поверхностью нагретого Pd не образуются при десорбции атомы H в кол-ве, превышающем ~1% от числа молекул H<sub>2</sub>. Опыты по изучению проникновения H<sub>2</sub> сквозь Pd эквимолекулярной смеси H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> показали, что весь водород и дейтерий после проникновения сквозь мембрану проходят через стадию образования на поверхности выхода слоя из адатомов H и D. Из этого слоя водород и дейтерий десорбируются в виде молекул, причем адатомы H и D рекомбинируют на поверхности в H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и HD в соответствии с законом случайности.

5Б618. Изучение состояния адсорбированной муравьиной кислоты на окислах методами инфракрасного поглощения и ядерного магнитного резонанса. Shindo Kotaro, Nakai Yasuo, Fueki Kenji, Hirota Kozo, Otaki Tadaaki. «Нихон кагаку дзасси, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1959, 80, № 11, 1215—1218 (японск.; рез. англ.).—Методом ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса исследовано состояние адсорбированной муравьиной к-ты (I) на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и алюмосиликатном катализаторе. На поверхности SiO<sub>2</sub> I не диссоциирует на формат-ион и ион (или атом) водорода. На Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в незавершенном монослое адсорбированная I диссоциирована на формат-ион и ион (или атом) водорода. По завершении монослоя появляется I в недиссоциированном состоянии. Аналогичные результаты получены на алюмосиликатном катализаторе.

Резюме авторов  
5Б619. Адсорбция водорода на низкопроцентных катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкой фазе. Соколовский Д. В., Гильдебранд Е. И., «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 609—612.—Методом хим. обезводороживания (гидрирование хинона до гидрохинона водородом, адсорбированным на катализаторе) при 25° изучена адсорбция водорода на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K<sub>1</sub>) и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K<sub>2</sub>) с содержанием Pt и соответственно Pd 0,05—3,47%. Кол-во H<sub>2</sub>, снятого с 1 г катализатора, сначала возрастает с увеличением содержания металла в катализаторе, затем начинает уменьшаться. Для K<sub>1</sub> этот переход наступает при 0,8—1,0% Pt, для K<sub>2</sub> при 0,5—0,6% Pd. При дальнейшем увеличении содержания Pd кол-во водорода, адсорбированного на K<sub>2</sub>, снова возрастает. Пересчетом кол-ва снятого водорода на 1 г металла в катализаторе показано, что способность металла удерживать водород тем выше, чем выше степень заполнения поверхности металлом.

В. Штерн  
5Б620. Применение ионизирующих излучений в гетерогенном катализе. Taylor Ellison H., Kohn Harold W., Moore George E. The use of ionizing radiation in heterogeneous catalysis. «Large Radiat. Sources. Ind. Vol. 2». Vienna, 1960, 119—130. Discuss. 130 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Обзор. Библ. 34 назв.

5Б621. Электронные факторы в полупроводниковом катализе и закономерности подбора катализаторов. Рогинский С. З. «Пробл. кинетики и катализа», 1960, 10, 5—20.—Обзорный доклад. Библ. 39 назв.

5Б622. О роли закрепленных цепей в катализе. Рогинский С. З. «Пробл. кинетики и катализа», 1960, 10, 373—380.—Дается классификация цепных р-ций, по которой в кинетике хим. р-ций следует различать цепь с «эстафетными» цепями (при которых повторение р-ций вызывается межмолекулярной передачей

активации) и р-ции с повторением сходных этапов для одной и той же молекулы. Рассмотрены особенности активных центров и возможные типы эстафетных цепей в хим. и физ.-хим. процессах в твердом теле. Разобран вопрос о вероятности появления в гетерог. катализе поверхностных эстафетных цепей, цепей с выходом в объем и поверхностных цепей с повторением сходных этапов. Цепи последнего типа имеют характер «закрепленных» цепей, при которых после однократной хемосорбции активированная молекула без отрыва от поверхности вступает в ряд последовательных аналогичных р-ций. Приведены примеры закрепленных цепей из эксперим. работ автора с сорудниками.

С. Р.  
5Б623. Промежуточные продукты при восстановлении л-электронных систем и металлические катализаторы. Такэяма Наокака. «Кагаку, Kagaku», 1959, 29, № 11, 614 (японск.)

5Б624. Возможности повышения активности никелевых катализаторов типа Ренея. Csúró Z., Petro J. Possibilities of increasing the activity of catalysts of Raney-nickel type. «Period. polytechn. Chem. Engng», 1959, 3, № 3, 123—142 (англ.).—Исследовано влияние условий приготовления и добавления различных в-в (солей, оснований, к-т) к реакционной среде на активность скелетного Ni-катализатора. Показана возможность повышения активности этого катализатора путем добавления к Ni других металлов (напр., Co), а также при обработке Ni-катализатора аммиаком во время приготовления.

В. Фролов  
5Б625. Применение волюмометрического метода для быстрого определения плотностей порошкообразных катализаторов. Scheve Erika, Scheve Jürgen. Anwendung der volumometrischen Methode zur Schnellbestimmung der Dichten pulverförmiger Katalysatoren. «Chem. Technik» 1960, 12, № 1, 23—25 (нем.).—Разработанный авторами волюмометрич. метод быстрого определения плотностей порошкообразных катализаторов основан на определении объемов газа в одном и том же объеме газовой бюретки в присутствии и в отсутствие катализатора. Сравнение результатов измерений плотности порошков Ag, NaCl и смешанных катализаторов CuO/MnO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> с литературными данными свидетельствует, что ошибка измерений в предложенном методе составляет в среднем 1—2%.

М. Сахаров  
5Б626. О кислотности поверхности аллофана и диатомной земли. Yamamoto Daisei. «Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 4, 674—675, A46 (японск.; рез. англ.).—Исследованы кислотные свойства поверхностей аллофана, алюмосиликатных катализаторов и геля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано также, что диатомная земля морского происхождения обладает при комнатной т-ре поверхностной кислотностью; это необходимо учитывать при использовании этого материала в качестве носителя катализатора.

Резюме автора  
5Б627. Кислотность поверхности твердых тел. Tanabe Kozo, Katayama Meiseki. The acidity of solid surfaces. «J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.», 1959, 7, № 2, 106—113 (англ.).—С помощью индикаторов — метилового красного, диметилового желтого и бромтимолового синего — определена относительная степень кислотности поверхности сорока различных твердых в-в (окислов металлов, сульфатов, хлоридов, карбонатов, сульфидов и цианидов). Наиболее сильно выраженными кислотными свойствами обладают As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, каолин, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> и SbCl<sub>3</sub>. Меньшей степенью кислотности обладают SiO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, ZnS, PbCl<sub>2</sub> и HgCl<sub>2</sub>; CaO и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> дают слабую щел. р-цию. Кислотные свойства CaSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnS, HgCl<sub>2</sub> и ряда других соединений усиливаются при нагревании этих в-в на воздухе или в ва-



кууме, а кислотность  $\text{SrSO}_4$  при таком нагревании уменьшается. Кислотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при изменении т-ры проходит через максимум при  $320^\circ$ . В. Фролов

5Б628. К изучению гетерогенного обмена  $\text{Cl}^{36}$  между хлористым водородом и хлористым метилом. Söckelbergs R., Crusq A., Frennet A., Lienard G. Complément à l'étude de l'échange hétérogène de chlore 36 entre l'acide chlorhydrique et le chlorure de méthyle. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1959, 56, № 11-12, 967—974 (франц.).—Изучен гетерог. обмен  $\text{Cl}^{36}$  между  $\text{HCl}^{36}$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$  на Мо-пленках при  $250^\circ$ . Определена энергия активации обмена, равная 18 ккал/моль. Полученные результаты подтверждают правильность предложенного ранее (РЖХим, 1959, № 16, 56561) механизма этой р-ции. С. Поляк

5Б629. Реакция между водородом и закисью азота на сплавах золота и платины. Schwab G.-M., Kneser H. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold-Platin-Legierungen. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1959, 22, № 5-6, 359—376 (нем.).—Статическим методом исследовали кинетику р-ции  $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  на Au, Pt и на сплавах 20 Pt—80 Au (сплав I) и 95 Pt—5 Au (сплав II), состав которых соответствует предельной растворимости каждого компонента в другом. Скорость р-ции  $v$  на Au и сплаве II описывается ур-нием  $v = -d[\text{N}_2\text{O}]/dt = A[\text{N}_2\text{O}]/([\text{H}_2]/([\text{B}(\text{H}_2) + \text{CN}(\text{O})])^{1/2}$ , на Pt—ур-нием  $v = k[\text{N}_2\text{O}]/(1 + b[\text{H}_2])$ , на сплаве I—ур-нием  $v = k[\text{N}_2\text{O}]/(A, B, C, k$  и  $b$  — константы). Авторы на основании кинетич. данных считают, что на сплаве I (при т-рах  $< 1000^\circ \text{K}$ ) и на Pt р-ция протекает через стадии адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$ , отщепления  $\text{N}_2$  и взаимодействия хемосорбированных кислорода и водорода с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  (механизм I); на Au и сплаве II стадийный механизм р-ции состоит в адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$ , отщепления  $\text{N}_2$  и взаимодействия хемосорбированного кислорода с  $\text{H}_2$  из газовой фазы с образованием радикалов Н и ОН, дающих начало объемным цепям, обрыв которых происходит в результате р-ции  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  при тройном соударении (механизм 2). На сплаве I наблюдающееся уменьшение скорости при т-рах  $> 1000^\circ \text{K}$  вызвано изменением механизма р-ции; при этих т-рах за стадиями адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$  и отщепления  $\text{N}_2$  следует стадия десорбции  $\text{O}_2$  и взаимодействия  $\text{O}_2$  с  $\text{H}_2$  в объеме (механизм 3). Изученная р-ция наиболее быстро протекает по 1-му механизму, при котором поверхность катализатора занята хемосорбированным  $\text{O}_2$  не полностью. При полном заполнении поверхности катализатора кислородом и вытеснении им водорода с поверхности р-ция протекает с меньшими скоростями по механизмам 2-му и 3-му. Полученные результаты, как указывают авторы, не согласуются с выводами (Hutchison W. K., Hinshelwood C. N. «J. Chem. Soc.», 1926, 128, 1556) об адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  на Au на разных активных участках поверхности без обоюдного вытеснения. Отмечается, что однозначный анализ влияния электронных свойств катализатора на кинетику р-ции пока невозможен. М. С.

5Б630. Реакция гремучего газа на окисных контактах. Krause A. Die Knallgasreaktion an oxydischen Kontakten. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 5, 215—216 (нем.; рез. русск.).—Рассматривается механизм окисления  $\text{H}_2$  на окисных контактах на примере катализатора  $\text{MnO}_2$ . Этот катализатор как полупроводник обладает избытком донорных радикалов  $\text{R}=\text{Mn}-$ , способных хемосорбировать и активировать кислород. Кроме того, имеется еще возможность катализировать р-цию  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  при участии радикалов  $\text{R}=\text{Mn}-$  и  $-\text{O}-\text{Mn}=\text{R}$ , что в случае  $\text{MnO}_2$  имеет второстепенное значение и важно в случае менее типовых окисных полупроводников. Резюме автора

5Б631. Изучение каталитического распада закиси азота на образцах окиси меди с различными добавками. Batta István, Solymosi Frigyes, Szabó Zoltán. A dinitrogénoxid bomlásának vizsgálat

különbözőképpen adalékolt rézoxid katalizátoron. «Magyar kém. folyóirat.», 1960, 66, № 7, 278—281 (венг.; рез. нем.).—Изучали скорость распада  $\text{N}_2\text{O}$  на различных образцах  $\text{CuO}$  с добавками. Найдено, что при добавке  $\text{Li}_2\text{O}$  энергия активации падает, а при внедрении ионов более высокой валентности (напр., при добавке  $\text{SrO}$ ) повышается. Предложен механизм распада  $\text{N}_2\text{O}$ . Р. А.

5Б632. Разложение закиси азота на окиси цинка и закиси никеля. Matsuura Ikuva, Kubokawa Yutaka, Toyama Osamu. «Нихон когаку дзасси, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 3, 377—381, A27 (японск.; рез. англ.).—В динамич. установке при  $350-550^\circ$  изучена кинетика разложения  $\text{N}_2\text{O}$  на ZnO и на NiO, содержащих небольшие примеси посторонних ионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ ). Во время р-ции измерялась электропроводность катализаторов. Сделан вывод, что лимитирующей стадией является не десорбция кислорода, а разложение адсорбированной  $\text{N}_2\text{O}$ . Скорость р-ции для всех изученных систем равна  $-dP_{\text{N}_2\text{O}}/dt = kP_{\text{N}_2\text{O}}/(1 + k'P_{\text{O}_2}^{1/2})$ , где  $P_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  — парц. давления  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ,  $k$ ,  $k'$  — константы. Добавление посторонних ионов не оказывает заметного влияния на скорость лимитирующей стадии, но сильно изменяет число активных мест на поверхности катализаторов. Из резюме автора

5Б633. Об одном случае гомогенного продолжения гетерогенной каталитической реакции. Крылов О. В. «Докл. АН СССР», 1960, 130, № 5, 1063—1066.—Метод раздельного калориметрирования (Богоявленский М. Л., Ковальский А. А. «Ж. физ. химии», 1946, 20, 1325) применен для исследования выхода в объем р-ции разложения  $\text{N}_2\text{H}_4$  на ряде гетерог. катализаторов (Ru). При проведении р-ции на чистом Fe найдено заметное повышение т-ры газа относительно поверхности Ru. Аналогичный, но более слабый эффект обнаружен при проведении р-ции на  $3\text{GaAs} \cdot \text{Ga}_2\text{Se}_3$  и ZnO. Относительный разогрев газа при разложении  $\text{N}_2\text{H}_4$  на эти катализаторы увеличивается при повышении т-ры р-ции. Разогрев газа относительно поверхности Ru не наблюдается при протекании р-ции на промотированном щелочью железном катализаторе  $\text{Fe} \cdot \text{NH}_3$ , на алюмосиликатном Ru и на CaO. Полученные результаты свидетельствуют о выходе в объем р-ции разложения  $\text{N}_2\text{H}_4$  на чистом Fe, ZnO и  $3\text{GaAs} \cdot \text{Ga}_2\text{Se}_3$  и отсутствии выхода в объем на промотированном щелочью Fe, алюмосиликатном Ru и CaO. М. Сахаров

5Б634. О связи между параметрами уравнения Арениуса для нанесенных платиновых катализаторов. Лебедев В. П. «Пробл. кинетики и катализа», 1960, 10, 204—209.—Рассмотрено разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $20-30^\circ$  на нанесенных катализаторах (Pt/уголь, Pt/силикагель) со степенями заполнения поверхности (0,00005—0,05). Найдено, что зависимость каталитич. активности, энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (z) от  $\alpha$  имеет полиэкстремальный характер; зависимость значений E от  $\lg z$  для катализаторов с различными  $\alpha$  линейная:  $\lg z = \lg a + E/2,3 R \theta$  ( $a$ ,  $\theta$  — постоянные). А. Ш.

5Б635. Структура и механизм действия катализатора синтеза аммиака  $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ . Krause Alfons. Struktur und Wirkungsweise des  $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  Katalysators bei der Ammoniaksynthese. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 9, 203 (нем.).—С позиций радикальной гипотезы, выдвинутой автором ранее (РЖХим, 1960, № 10, 38024), рассмотрен механизм синтеза  $\text{NH}_3$  на промотированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$  железных катализаторах. Радикал  $\text{O}=\text{Al}-$ , присутствующий в катализаторе, и молекула  $\text{H}_2$  отдают электроны металлу. Железу. Адсорбированные молекулы  $\text{N}_2$  выполняют роль акцепторов. Взаимодействие адсорбированных  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  приводит к образованию амидных радикалов. В результате гидрирования амидных радикалов образуются

5Б636. платиновых катализаторов. Резюме автора

5Б637. электропроводности. Резюме автора

5Б638. двухкомпонентные системы. Резюме автора

5Б639. поворотности. Резюме автора

5Б640. магнетизма. Резюме автора

5Б641. катализаторов. Резюме автора

6 Химия

$\text{NH}_3$ . Предложен механизм р-ции. Роль К в катализаторе, по мнению автора, заключается в блокировке акцепторных радикалов  $\text{O}=\text{Al}-\text{O}-$ , которые в отсутствие К связывают активные атомы Н. А. Крылова 5Б636. Цепной механизм окисления аммиака на платино-родиевом катализаторе. В. Лавров Д. М. Веринен механизм при окислении аммиака вверху платино-родиевого катализатора. «Годишник Софийск. ун-т. Физ.-матем. фак.», 1958—1959, 53, № 3, 23—36 (болг.; рез. нем.).—Указано, что окисление  $\text{NH}_3$  на Pt/Rd-катализаторе (Ка) является гетерогенно-гомог. р-цией. Только часть образованных частиц NO непосредственно достигает поверхности Ка. Учитывая селективность действия Ка, следует считать, что гомог. часть р-ции протекает по цепному механизму. Лимитирующей стадией является диффузия  $\text{NH}_3$  к поверхности Ка.

Выводы автора 5Б637. Изменение каталитической активности и электропроводности смешанного окисла  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от образования шпинели. Szabó Zoltán, Solymosi Frigyes. A krómoxid alapú keverékek katalitikus és elektromos tulajdonságainak vizsgálata a spinell képződése alatt. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 7, 275—278 (венг.; рез. нем.).—Изучены каталитич. активность по отношению к разложению муравьиной к-ты и электр. свойства смешанного окисла  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от т-ры спекания. Найдено, что при экстрем. условиях, когда происходит образование шпинели, смешанный окисел  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  обладает повышенной каталитич. активностью. Сделан вывод, что эта повышенная каталитич. активность связана с повышенной дырочной проводимостью промежуточных соединений. Аналогичные результаты получены с системой  $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Резюме авторов 5Б638. Влияние разупорядоченности носителя — двуокиси титана — на каталитическую активность нанесенного металлического никеля. Solymosi Frigyes, Szabó Zoltán. A titándioxid hordozó félvezető sajátosságainak hatása a fémnikkel katalitikus tulajdonságaira. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 8, 289—291 (венг.; рез. нем.).—Изучены каталитич. свойства Ni, нанесенного на  $\text{TiO}_2$  (полупроводник n-типа), в зависимости от разупорядоченности  $\text{TiO}_2$ . Показано, что при уменьшении электропроводности  $\text{TiO}_2$  (введением в  $\text{TiO}_2$  ионов более низкой валентности) энергия активации разложения муравьиной к-ты на Ni замедляется, а при увеличении электропроводности носителя (введением в  $\text{TiO}_2$  ионов более высокой валентности) энергия активации этой р-ции повышается. Р. А.

5Б639. О влиянии магнитного поля на окислительные свойства  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Krause Alfons, Binkóvna Aleksandra. O zachowaniu się  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jako katalizatora w polu magnetycznym. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 319—320 (польск.; рез. нем.).—Каталитическая способность  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к пероксидному окислению  $\text{HCOOH}$  при 37° очень невелика и практически не изменяется при приложении магнитного поля  $\sim 140$  э. Если добавить к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , то магнитное поле вызывает небольшое снижение активности этого катализатора.

Из резюме авторов 5Б640. Зависимость между магнитными моментами и каталитическими свойствами ферритов  $\text{NiZn}$ . Wolski Włodzimierz. Zależność między namagnesowaniem nasycenia w ferrytach  $\text{NiZn}$  i ich aktywnością katalityczną. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 305—307 (польск.; рез. англ.).—Показана связь между каталитич. свойствами и магнитными моментами ферритов  $\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{1-x}[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{1+x}]_0$  (ионы  $\text{Ni}^{2+}_{1-x}$  и  $\text{Fe}^{3+}_{1+x}$  занимают октаэдрич. места). В присутствии этих ферритов, промотированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , проведено каталитич. окисление  $\text{HCOOH}$  перекисью водорода при

45°. При изменении  $x$  от 0 до 1 найдено, что максим. каталитич. активностью и наибольшим магнитным моментом эти ферриты обладают при  $x = \sim 0,5$ . Р. А.

5Б641. Каталитическое окисление муравьиной кислоты в присутствии нормальных и обратных ферритов. Wolski Włodzimierz. Odwrócone i normalne ferryty w reakcji katalitycznego utleniania kwasu mrowkowego. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 309—310 (польск.; рез. англ.).—При нагревании окислов двухвалентных катионов в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 1000—1400° образуются ферриты, обладающие очень малой каталитич. активностью. После добавления к ним ионов  $\text{Cu}^{2+}$  эти ферриты делают хорошие катализаторами р-ции окисления  $\text{HCOOH}$  перекисью водорода (р-ция (1)). Каталитич. активность ферритов зависит от расположения катионов в решетке шпинели. В присутствии нормальных ферритов р-ция (1) протекает быстрее, чем в присутствии обратных; исключением является феррит меди, который имеет структуру обратного феррита и катализирует р-цию (1) не хуже нормальных ферритов.

Из резюме автора 5Б642. Каталитическое воздействие ферритов бария на окисление уксусной кислоты перекисью водорода. Wolski Włodzimierz. Żelazyny baru w katalitycznym utlenianiu kwasu octowego. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 303—304 (польск.; рез. англ.).—Экспериментально показано, что окисление уксусной к-ты перекисью водорода сильно катализируется ферритами  $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приготовленными смешением  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в отношениях 2:1 и соответственно 4:1 и последующим нагреванием этих смесей до 250—330°. После промывки дистил. водой активность этих катализаторов понижается. Р. А.

5Б643. Изменение каталитической активности и электропроводности смешанного окисла  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  во время образования шпинели. Szabó Z. G., Solymosi F. Die Änderung der katalytischen Aktivität und der elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischoxyds während der Spinellbildung. «Z. Elektrochem.», 1959, 63, № 9-10, 1177—1183 (нем.).—Исследовано влияние состава смеси окислов  $\text{MgO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и т-ры ее прокаливания (300—1100°) на каталитич. активность смеси по отношению к разложению  $\text{HCOOH}$ , а также на электропроводность ( $\sigma$ ) смеси и энергию активации электропроводности ( $E_a$ ). В случае смеси  $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  состава 1:1 значительный рост каталитич. активности и  $\sigma$  смеси наблюдается при т-рах прокаливания  $\sim 600^\circ$ , при которых, по данным рентгеноструктурного анализа, начинается образование шпинели. Для смесей  $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , прокаленных до т-ры, превышающей т-ру образования шпинели, с увеличением содержания  $\text{MgO}$  в смеси каталитич. активность, селективность (доля р-ции дегидрирования),  $\sigma$  и  $E_a$  проходят через максимум при содержании  $\text{MgO}$ , равном 50%. Энергия активации дегидрирования  $\text{HCOOH}$  при этом содержании  $\text{MgO}$  достигает миним. величины. Авторы приходят к выводу, что резкий рост каталитич. активности смесей  $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , наблюдаемый при т-рах прокаливания  $\sim 600^\circ$ , обусловлен тем, что при т-рах начала образования шпинели возникает переходное состояние смеси окислов со значительной неупорядоченностью структуры и связанной с ней повышенной конц-ией дырок. М. Сахаров

5Б644. Механизм каталитической реакции, происходящей между аммиаком и сероокисью углерода. Krause A. Mechanismus der katalysierten Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlenoxysulfid. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 5, 253—254 (нем.; рез. русск.).—Предложен механизм каталитич. р-ции, происходящей между  $\text{NH}_3$  и  $\text{COS}$  при комнатной т-ре на поверхности стекла (Selivanowa A., Syrkina I. K. «Acta physicochim. URSS», 1939, 11, 647). Предположено, что активные места катализатора (стекла) состоят

из катионных донорных радикалов  $R=Si-$  и анионных акцепторных радикалов  $-O-Si\equiv R$ . Вследствие хемосорбции  $NH_3$  этими радикалами образуются амид и аммониевое соединение кремнезема. Последнее вследствие подородной связи присоединяет  $COS$ , в результате чего образуется радикальный тиокарбонат аммония, который под действием амида переходит в тиокарбамат аммония.

Из резюме автора

5Б645. Каталитический синтез  $HCN$  на платиновом контакте. Краусе А. Die katalytische Synthese von  $HCN$  an Platinkontakt. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 6, 301—302 (нем.; рез. русск.).—Предложен механизм образования  $HCN$  из  $NH_3$  и  $CH_4$  на  $Pt$ -контакте в присутствии и в отсутствие кислорода.

Из резюме автора

5Б646. Кинетика парофазной гидратации этилена на фосфорно-кислотном катализаторе. Гельштейн А. И., Бакши Ю. М., Темкин М. И. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 2, 384—387.—В предположении об аналогии механизма парофазной гидратации  $C_2H_4$  (р-ция (1)) и механизма парофазной гидратации  $C_2H_2$  (РЖХим, 1959, № 1, 527) получено уравнение для скорости р-ции (1) (с учетом обратимости этой р-ции), которое в интегральной форме имеет вид  $k = -(1/t) K_p \cdot P_{H_2O} \ln(1 - P_{C_2H_4ON} / K_p \cdot P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O})$  (2), где  $k$  — константа скорости,  $t$  — время р-ции,  $K_p$  — константа равновесия,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{C_2H_4ON}$  и  $P_{C_2H_4}$  — соответственно парц. давления  $H_2O$ ,  $C_2H_4ON$  и  $C_2H_4$ . Экспериментально изучена р-ция (1) на фосфорно-кислотном катализаторе, нанесенном на пористый носитель ( $SiO_2$ ) в проточной установке при давл. 40—80 атм и 270—330°.  $k$ , вычисленная по ур-нию (2), постоянна при изменении  $P_{C_2H_4}$ . Изменение значений  $k$  при изменении  $P_{H_2O}$  связано с изменением кислотности катализатора. Результаты указывают на нулевой порядок р-ции (1) по  $H_2O$  и подтверждают исходное предположение о том, что контролирующим этапом процесса является превращение  $\pi$ -комплекса в карбониевый ион.

А. Крылова

5Б647. Роль носителя в процессах каталитического гидрирования. Часть I. Специфическое действие различных окисных носителей на активность платины. Maxted E. B., Sayeed Akhtar. The role of supports in catalytic hydrogenation. Part I. Specific effects of various oxide carriers on the activity of platinum. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 1995—1998 (англ.).—При исследовании каталитич. активности  $Pt$ , нанесенной на различные окислы ( $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $ThO_2 + 2Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ), обнаружено промотирующее действие носителей на гидрирование циклогексена при комнатной т-ре. Особенно эффективными промоторами являются  $ThO_2$  и  $ZrO_2$ , увеличивающие активность нанесенной  $Pt$  в 12—16 раз.  $Pt$ , нанесенная на  $V_2O_5$  и  $Th(CrO_4)_3$ , обладает более низкой каталитич. активностью при гидрировании циклогексена. А. Крылова

5Б648. Восстановление оксима  $l$ -камфары на никеле скелетном. Игнатова Л. А., Горяев М. И. «КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1960, вып. 1(17), 105—108 (рез. каз.).—При каталитич. гидрировании оксима  $l$ -камфары получают, в зависимости от способа приготовления  $Ni$ -скелетного катализатора, различные продукты гидрирования: борниламины с выходом 97% или  $N$ -борниламиныкамфан с выходом 90%.

Резюме авторов

5Б649. Металлические катализаторы в промышленности. VI. Гидрирование бензола на никелевых катализаторах. Magyar Miklós, Tóll László. Fémkatalízis a műszaki gyakorlatban. VI. Benzol hidrogénezése nikkellal kontaktokon. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 8, 297—303 (венг.; рез. нем.).—Изучена кинетика гидрирования  $C_6H_6$  на  $Ni$ -катализаторах при давл. 15—50 атм и 175—275°. Найдено, что р-ция про-

текает по нулевому порядку относительно конц-ии  $C_6H_6$  и по 1-му порядку по отношению к конц-ии  $H_2$ . Скорость р-ции тормозится образующимся  $C_6H_{12}$ . Соотношение V см. РЖХим, 1960, № 13, 51242.

Резюме авторов

5Б650. Гидрирование кетонов при низких давлениях металлами подгруппы платины. Breitner Edith, Roginski Eleanor, Rylander Paul N. Low pressure hydrogenation of ketones with platinum metal catalysts. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 12, 1855—1857 (англ.).—Изучены каталитич. свойства  $Pd$ ,  $Pt$ ,  $Rh$  и  $Ir$ , нанесенных на активированный уголь, по отношению к гидрированию алифатич., ароматич. и ненасыщ.  $\alpha,\beta$ -кетонов при атмосферном давлении и комнатной т-ре в различных р-рителях. Определены условия быстрого и селективного гидрирования. Резюме авторов

5Б651. Исследование медных катализаторов дегидрирования циклогексанола. I. Скелетные контакты типа Ренея. Влияние метода приготовления на работу контакта. Sznajder J., Czerwińska B. Badania nad kontaktami miedzianymi w reakcji odwodorniania cykloheksanolu. I. Kontakty szkieletowe typu Raneja. Wpływ sposobu przygotowania na działanie kontaktu. «Chem. stosow.», 1959, 3, № 3, 399—422 (польск.; рез. англ.).—Описан метод приготовления скелетных контактов типа Ренея, обладающих устойчивой активностью при дегидрировании циклогексанола и характеризующихся достаточно высокой селективностью.

В. Фролов

5Б652. Каталитическая дегидрогенизация изопропилбензола. Богданова О. К., Баландин А. А., Беломестных И. П. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 2, 343—345.—В проточной системе, при атмосферном давлении и 516—607° изучали дегидрогенизацию изопропилбензола (I) в  $\alpha$ -метилстирол (II) в присутствии смешанного окисного катализатора, описанного ранее (РЖХим, 1958, № 10, 31808), при разбавлении I паром  $H_2O$ . Степень превращения возрастает с повышением т-ры, выход II достигает 83% при 607°. Результаты рассчитаны по ур-нию А. А. Баландина (Ж. общ. хим., 1942, 12, 156); вычислены значения адсорбционных коэф. и термодинамич. функций адсорбционного вытеснения. Варьирование размеров зерен катализатора от 1,5 до 5,0 мм практически не влияет на скорость р-ции; авторы делают вывод о протекании р-ции в кинетич. области. Энергия активации 30,3 ккал/моль.

С. Киперман

5Б653. Изучение селективности катализаторов, применяемых в реакции дегидрирования изопропилбензола в  $\alpha$ -метилстирол. Nicolescu I. V., Nicolescu Modestiu A. Studiul selectivității catalizatorilor utilizați în reacția de dehidrogenare a izopropilbenzenului în alfa-metilstiren. «Rev. chim.» (RPR), 1960, 11, № 8, 452—458 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Предложен общий критерий оценки пригодности катализаторов на основе соотношения между активностью, селективностью и кажущимися значениями выходов основных и побочных продуктов р-ции. Рассматриваются катализаторы, применяемые в процессе дегидрирования изопропилбензола в  $\alpha$ -метилстирол, причем отмечаются преимущества катализаторов, промотированных  $ZnO$ , по сравнению с катализаторами, содержащими  $Cr_2O_3$  или  $Fe_2O_3$ .

Резюме авторов

5Б654. О влиянии различных носителей на каталитические свойства платины. Nehring Dietwart, Dreyer Hans. Über die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Platins durch verschiedene Katalysatorträger. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 6, 343—344 (нем.).—Исследованы свойства 0,5%-ных  $Pt$ -катализаторов, полученных пропиткой р-ром  $H_2PtCl_6$  различных носителей:  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ , активированного угля. Найдено, что при 500° выход  $C_6H_6$  при дегидрогенизации  $C_6H_{12}$  изменяется от 23% (на

$Pt(SiO_2)$   
конденс  
 $Pt(TiO_2)$   
генолиз  
носители  
стами  
носители  
ризации  
в этих  
кислотны  
ные раз  
получени

5Б655.  
левого а  
Adam s  
phase ox  
1960, 64,  
при 497—  
(1) над о  
>0,1 ат  
давления  
ления I  
р-ции. К  
р-ции: а  
ного I;  
дены из  
при про  
ливается  
Эта аном  
лизатора  
5Б656.  
ра. Ката  
Alfon s,  
suchunge  
«Z. anorg  
102—106  
ные на  
тельной  
оксидаци  
При опти  
действие  
лячин вс

5Б657.  
ра. Ката  
Alfon s.  
lytische  
allgem.  
англ.).—  
 $PbSO_4$ , к  
надигока  
нонов за  
1:6·10<sup>4</sup>

5Б658.  
торых ме  
kowski  
reaktion  
amis sci.  
13—21 (п  
таля из  
ментов, а  
вов и см  
Обсуждае  
бензидино

5Б659.  
Сини водян  
Seiyam  
taru. «H  
Chem. Soc  
англ.).—К  
(1) на Fe  
чередующ



Pt/SiO<sub>2</sub>) до 76% (на Pt/TiO<sub>2</sub>), а выход продуктов, не конденсирующихся при -78°, изменяется от 3,2 (на Pt/TiO<sub>2</sub>) до 22% (на Pt/MgO). Сделан вывод, что гидрогениза связи С—С является минимальным в случае носителей, обладающих *n*-полупроводниковыми свойствами. С другой стороны, найдено, что эти свойства носителей не оказывают никакого влияния на изомеризацию и дегидроциклизацию *n*-гептана при 500°; в этих р-циях более важную роль играет характер кислотности поверхности, как показывают значительные различия активностей двух препаратов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при осаждении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных рН.

В. Вассерберг

**5Б655.** Кинетика каталитического окисления фталевого ангидрида в паровой фазе. Hughes Mack F., Adams Robert T. Kinetics of the catalytic vapor phase oxidation of phthalic anhydride. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 6, 781—784 (англ.).—В динамич. установке при 497—575° изучали окисление фталевого ангидрида (I) над окисным ванадиевым катализатором. При давл. > 0,1 атм скорость окисления I не зависит от парц. давления O<sub>2</sub> и изменяется при изменении парц. давления I аналогично мономолекулярной поверхности р-ции. Возможен следующий стадийный механизм р-ции: адсорбция — десорбция I; десорбция окисленного I; регенерация катализатора кислородом. Приведены изменения теплот р-ций и значений энтропии при протекании различных стадий. Окисление I усиливается при понижении давления O<sub>2</sub> ниже 1 атм. Эта аномалия обусловлена перевосстановлением катализатора.

Резюме авторов

**5Б656.** Исследование действия следов катализатора. Каталитическая активность 10<sup>-10</sup> г Co<sup>2+</sup>. Krause Alfons, Zieliński S. Spurenkatalytische Untersuchungen. Die katalytische Aktivität von 10<sup>-10</sup> g Co<sup>2+</sup>. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 306, № 1-2, 102—106 (нем.; рез. англ.).—Ионы Co<sup>2+</sup>, адсорбированные на носителе Al(OH)<sub>3</sub>, обладают довольно значительной каталитич. активностью по отношению к пероксидазному обесцвечиванию индигокармина при 37°. При оптимальном соотношении кол-в носителя и Co действие ионов Co<sup>2+</sup> можно обнаружить даже при наличии всего 10<sup>-10</sup> г Co<sup>2+</sup> при разведении 1:6·10<sup>11</sup>.

Резюме авторов

**5Б657.** Исследование действия следов катализатора. Каталитическая активность 10<sup>-12</sup> г Cu<sup>2+</sup>. Krause Alfons. Spurenkatalytische Untersuchungen. Die katalytische Aktivität von 10<sup>-12</sup> g Cu<sup>2+</sup>. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1960, 306, № 1-2, 107—110 (нем.; рез. англ.).—Ионы Cu<sup>2+</sup>, адсорбированные на носителе PbSO<sub>4</sub>, катализируют пероксидазное обесцвечивание индигокармина при 37°. Каталитич. действие этих ионов заметно даже при 10<sup>-12</sup> г Cu<sup>2+</sup> при разведении 1:6·10<sup>13</sup>.

Резюме автора

**5Б658.** Окисление бензидина в присутствии некоторых металлов и сплавов. Krause Alfons, Bukowski L., Hermannowa A. Über die Benzidinreaktion einiger Metalle und Legierungen. «Bull. Soc. chim. et lettres Poznań», 1958—1959 (1960), B, № 15, 13—21 (нем.).—Изучена каталитич. активность 21 металла из различных групп периодической системы элементов, а также активность некоторых металлич. сплавов и смесей по отношению к окислению бензидина. Обсуждается механизм р-ции окисления бензидина в бензидиновую синюю.

Резюме авторов

**5Б659.** Термодинамическое рассмотрение конверсии водяного газа на окисном железном катализаторе. Seiyama Tetsuo, Suenaga Akio, Sakai Wataru. «Nihon Kagaku daisei, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 4, 543—550, A38 (японск.; рез. англ.).—Конверсия водяного газа CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (1) на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассматривается как последовательность чередующихся процессов окисления и восстановления

катализатора:  $\frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$  (2) и  $\frac{3}{4}\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$  (3). Предложено графич. представление этой р-ции с помощью тетраэдрич. диаграммы состояния; равновесию р-ций (1), (2), (3) соответствуют плоские или искривленные поверхности тетраэдра. На основе этой диаграммы обсуждаются выход и скорость р-ций, состояние катализатора при проведении р-ции в статич. и динамич. условиях, а также и действие промоторов.

Из резюме авторов

**5Б660.** Кинетика синтеза Фишера — Тропша на железных катализаторах. Порядок реакции и селективность азотированных катализаторов. Karn F. S., Shultz J. F., Anderson R. B. Kinetics of the Fischer — Tropsch synthesis on iron catalyst. Pressure dependence and selectivity of nitrated catalysts. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 446—451 (англ.).—Скорость синтеза Фишера — Тропша на азотированных Fe-катализаторах при 240°, давл. 8—21 атм и составе смеси 1H<sub>2</sub> + 1CO приблизительно пропорциональна давлению. Отмечается отравляющее действие продуктов р-ции (H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>). Селективность при 225—240°, давл. ~21 атм и при изменении состава смесей от 2H<sub>2</sub> + 1CO до 0,25 H<sub>2</sub> + 1CO зависит от состава исходной смеси и от степени конверсии (x). Относительное кол-во прореагировавшего H<sub>2</sub>, деленное на x, т. е.  $m_{\text{H}_2}/x$  (где  $m_{\text{H}_2}$  — отношение кол-ва прореагировавшего H<sub>2</sub> в молях, к прореагировавшей смеси H<sub>2</sub> + CO, в молях), при увеличении x проходит через минимум. Образование CH<sub>4</sub> увеличивается при увеличении отношения H<sub>2</sub>:CO в исходной смеси и проходит через минимум при увеличении x. Доля олефинов в C<sub>2</sub>- и C<sub>3</sub>-углеводородах уменьшается при возрастании отклонения H<sub>2</sub>:CO в исходной смеси, а также при возрастании x.

А. Крылова

**5Б661.** Изучение механизма синтеза Фишера — Тропша. II. Добавление в реакционную смесь радиоактивного кетена. Blyholder G., Emmett P. H. Fischer — Tropsch synthesis mechanism studies. II. The addition of radioactive ketene to the synthesis gas. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 470—472 (англ.).—При добавлении 0,7—0,5% радиоактивного кетена, меченого в карбонильной группе, к реакционной смеси в процессе синтеза Фишера — Тропша в присутствии катализаторов железного (при 256° и давл. 1 атм) и кобальтового (при 189 и давл. 1 атм) радиоактивности углеводородов в продуктах р-ции прямо пропорциональна числу атомов C в молекуле. Результаты приводят авторов к выводу, что кетен разлагается на поверхности катализатора и инициатором реакционных цепей в синтезе Фишера — Тропша является метиленовая группа молекулы кетена. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 7, 25794.

А. Крылова

**5Б662.** Изучение реакций водородного обмена в газовой фазе. I. Реакция между изовалериановым альдегидом и этиловым спиртом. Malinowski Stanisław, Kobyliński Tadeusz. Badania nad reakcjami wymiany wodoru w fazie gazowej. I. O reakcji między aldehydem izowalerianowym i alkoholem etylowym. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 3-4, 863—870 (польск.; рез. русск., англ.).—Изучено взаимодействие в газовой фазе между изовалериановым альдегидом и этиловым спиртом над твердыми катализаторами, содержащими медь, осажденную на пемзе. Установлено образование изоамилового спирта. Исследована зависимость выхода изоамилового спирта от т-ры, нагрузки катализатора, состава восстанавливающей смеси.

Резюме авторов

**5Б663.** Внутрикristаллический катализ на цеолитах, селективный по отношению к форме молекул. Weisz P. B., Frillette V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 3, 382 (англ.).—Показано, что при введении ионов Ca<sup>2+</sup> в алюмосиликатный ка-

тализатор, содержащий 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ка), активность Ка по отношению к крекингу нормальных парафинов (1), деалкилированию изопропилбензола (2) и превращения  $\alpha$ -пинена (3) возрастает. При введении в Ка ионов  $\text{Na}^+$  активность его по отношению к р-ции (1) тоже несколько повышается (но в этом случае продукты р-ции (1) не содержат молекул с разветвленными цепями), а в р-циях (2) и (3) такой Ка не активен. Для объяснения этих результатов авторы предполагают, что каталитически активные места расположены не на поверхности, а в междоузлиях внутри кристаллов Ка и доступны только для молекул с диам.  $< 9 \text{ \AA}$ . Это должно приводить к селективности контактов. Путем введения Ка, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , в цеолитовые соли («молекулярные сита» с отверстиями 4–5 Å) приготовлены контакты, селективно катализирующие только крекинг нормальных парафинов с образованием продуктов с неразветвленной цепью. Катализатор, приготовленный введением Pt в кристалл цеолита, селективно катализирует гидрогенизацию 1-бутилена в присутствии изобутилена, в то время как Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывает примерно одинаковую гидрогенизацию этих парафинов. Отмечено, что цеолиты могут обладать и поверхностной каталитической активностью. На цеолитах с размерами входных пор 4 Å протекает гидрирование окиси этилена в этиленгликоль и в полигликоли.

**5Б664.** Каталитическое разложение ди-*n*-бутилсульфида на  $\alpha$ -Fe. Баландин А. А., Кукина А. И., Малахова Э. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 2030–2040 (рез. англ.).—Найдено, что ди-*n*-бутилсульфид разлагается в присутствии восстановленного  $\alpha$ -Fe при 300–400° с образованием газовых продуктов р-ции: непредельных и предельных углеводородов и  $\text{H}_2$ . Кажущаяся энергия активации 12,7 ккал/моль. В присутствии  $\text{H}_2$  разложение ди-*n*-бутилсульфида сопровождается образованием  $\text{H}_2\text{S}$  наряду с  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{H}_2$ . При этом водород регенерирует катализатор и ведет гидрогенолиз C–S- и C–C-связей, что подтверждается результатами газового анализа. Кажущаяся энергия активации 10,0 ккал/моль. Каталитическое разложение сульфида и меркаптана сопровождается образованием  $\text{FeS}_{1-x}$ , где  $x < 1$ , что доказано методами термоманитного, рентгеноструктурного и хим. анализом. Опытами на карбидированном и сульфидированном  $\alpha$ -Fe выяснено влияние этих соединений на обескисление. Кажущаяся энергия активации сульфидированного катализатора 19,7 ккал/моль. На основании мультиплетной теории предложены схемы (индексные группы) разложения органич. соединений, содержащих серу, и их гидрогенолиза.

**5Б665.** Каталитическое действие минеральных окислов при реакции алкохолиза. Mastagli Pierre, François Gérard. Action catalytique d'oxydes minéraux dans la réaction d'alcôlyse. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 808–810 (франц.).—Изучена каталитическая активность  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и смеси  $\text{Co}_2\text{O}_3$  с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в р-циях алкохолиза и показано, что наиболее активным катализатором является  $\text{MoO}_3$ . Резюме авторов.

**5Б666.** Парофазная каталитическая кетонизация уксусной кислоты над карбонатами щелочноземельных металлов. Рубинштейн А. М., Якерсон В. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 2789–2797.—Проточным методом при 350–600° и объемной скорости 1–33 час<sup>-1</sup> изучена парофазная каталитическая кетонизация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  над карбонатами щел.-зем. металлов. Найдено, что р-ция кетонизации не идет при т-рах ниже т-ры разложения соответствующих ацетатов. По рентгенографич. данным при т-ре до 470° отработанный катализатор состоит из карбоната и ацетата, а в случае  $\text{MgCO}_3$  — и из основного карбоната. Каталитическая активность  $\text{MgCO}_3$  в интервале 350–500° постоянна. Определена энергия активации процесса кетонизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  для карбонатов Ca, Sr и Ba, изменяющаяся

в ряду  $E(\text{CaCO}_3) < E(\text{SrCO}_3) < E(\text{BaCO}_3)$ . Опытные данные хорошо согласуются с проведенными термодинамич. расчетами. Высказано предположение, что р-ция парофазной каталитической кетонизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до ~550° является объемнокаталитической р-цией, протекающей с промежуточным образованием ацетатов.

Резюме авторов

**5Б667.** Исследование катализаторов реформинга. Kögler Helmut, Weidenbach Günter. Untersuchung von Reforming-Katalysatoren. «Chem. Technik», 1960, 12, № 1, 11–15 (нем.).—В проточных установках при давл. 1 и 50 атм исследована активность Pt– $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Pt– $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ -катализаторов реформинга по отношению к р-циям дегидрирования, дегидроциклизации и изомеризации углеводородов. Обнаружен одинаковый ход изменения активности катализаторов с изменением их состава в опытах при атмосферном давлении и 50 атм. Сделан вывод, что относительная активность и селективность катализаторов реформинга может быть правильно определена в лабораторных опытах, проводимых при атмосферном давлении. Показано также, что стабильность активности исследуемых катализаторов приобретают только после продолжительной термич. обработки.

М. Сахаров

**5Б668.** Спектрохимическое изучение комплексов олефина с хлоридом алюминия и катализатора Циглера. Matsumoto Chuya, Tsutsumi Shigeru. «Korô Kagaku Zasshi, Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 165–167, A8 (японск.; рез. англ.).—Методами ИК- и УФ-спектроскопии изучены окрашенные комплексы олефина с  $\text{AlCl}_3$ , образующиеся при р-ции олефинов с  $\text{AlCl}_3$ , взвешенным в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Продукты термич. разложения этих соединений изучены масс-спектроскопически. Сделан вывод, что двойная связь в олефинах сохраняется и олефины находятся в комплексах в виде мономеров. Путем взаимодействия триэтилалюминия с четыреххлористым Ti, взвешенным в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , приготовлен катализатор Циглера и методом ИК-спектроскопии изучена хим. р-ция между этим катализатором и смесью пропана с пропиленом.

Резюме авторов

**См. также раздел Производство катализаторов и сорбентов и рефераты:** Реакционная способность и строение 5Ж13. Кинетика и механизмы р-ций 5Б8, 5Б77–5Б79, 5Б280, 5Б433, 5Б436, 5Б445, 5Б669, 5Б671, 5Б674, 5Б703, 5Б706, 5Б727, 5Б742, 5Б743, 5Б745, 5Б752, 5Б756, 5Б767, 5Б768, 5Б47, 5Б58, 5Б79, 5Ж14–5Ж36, 5И169, 5И170, 5И172, 5М145, 5М164, 5П17, 5П35, 5П46, 5П54, 5П58, 5П62. Горение и взрывы 5Б93, 5Б488, 5М193, 5М217, 5М220. Гетерогенный катализ: органич. 5М166. Топохимия 5Б522, 5И170, 5И172. Произ-во и свойства катализаторов 5Ж197, 5Ж198. Каталитич. процессы 5Ж113, 5Ж118, 5Ж149, 5М146, 5М166–5М170, 5М172, 5М174–5М177, 5М169, 5М196. Адсорбция 5Б777, 5Б779, 5Б784, 5Б786, 5Б789. Анализ катализаторов 5Д196

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор Х. С. Багдасарьян

**5Б669.** Присоединение метилена к циклобутану и разложение возбужденного метилциклобутана. Frey H. M. The addition of methylene to cyclobutane and the decomposition of excited methylcyclobutane. «Trans. Faraday Soc.», 1960, 56, № 8, 1201–1210 (англ.).—Изучалась р-ция мономолекулярного разложения метилциклобутана (I), образованного при фотоллизе при 60° смеси кетена (II) или диазометана (III) с 12-кратным избытком циклобутана путем присоединения радикала  $\text{CH}_2$  к молекуле II. Продукты анализировались методом газовой хроматографии. В системе протекают

р-ции:  
примеч  
по край  
I° + M →  
от дан  
дой сис  
ны обл  
времен  
ций в  
разным  
та скоро  
но мало  
вает на  
колебате  
Получен  
мономол  
Chem.»,  
5Б670.

чения р  
щелеси  
чения у  
Sills  
ween vari  
ous solu  
violet li  
(англ.).  
ного  $\text{N}_2$   
≈ 0–11.  
 $\Phi(\text{H}_2) =$   
 $\Phi(\text{I}_2) \rightarrow$   
≈ 1,5. П  
вать по  
тель и  
№ 3, 3Б

5Б671.  
мов: при  
J. Wolf  
reactions  
Chem. S  
является  
гий с мо  
вации Е  
жением  
сечения  
в интер  
гия горя  
ся только  
по получ  
энергиям

некие ве  
нию для  
для дол  
expl = (f/  
коя-ция  
логариф  
зависящ  
основани  
зультато  
ная энер  
He<sup>4</sup>(n, p)  
лась по  
ИТ (II)  
энергий,  
наблюда  
выхода р  
Для опре  
положен  
для р-ци  
ности р  
мерное р  
зависит  
на то, что  
CH<sub>4</sub> с тр

р-ции: II (или III) +  $h\nu \rightarrow \text{CH}_2 + \text{R}$ ;  $\text{CH}_2 + \text{III} \rightarrow \text{I}^*$ , причем энергия колебательного возбуждения  $\text{I}^*$  равна, по крайней мере, 92 ккал/моль;  $\text{I}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$  (1);  $\text{I}^* + \text{M} \rightarrow \text{I} + \text{M}$ . Определенный выход I в зависимости от давления (3,4—900 мм рт. ст.). Выход I для каждой смеси уменьшался при уменьшении длины волны облучающего света, что связано с уменьшением времени жизни  $\text{I}^*$  вследствие того, что  $\text{CH}_2$ , вступающий в р-цию, обладает большим избытком энергии, разным в разных условиях его образования. Константа скорости р-ции (1) зависит от длины волны света, но мало меняется с изменением давления, что указывает на «монохроматичность» молекул  $\text{I}^*$  по энергиям колебательного возбуждения при каждой длине волны. Полученные результаты объяснены на основе теории мономолекулярных р-ций (Marcus, Rice «J. Phys. Chem.», 1951, 55, 894).

В. Скурат  
5Б670. Использование записи азота для разграничения различных форм атомарного водорода, образующегося в водном растворе йодистого калия при облучении ультрафиолетовым светом. Dainton F. S., Sills S. A. Use of nitrous oxide to discriminate between various forms of hydrogen atoms existing in aqueous solutions of potassium iodide irradiated with ultraviolet light. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4728, 879 (англ.).—Исследован фотолиз воды. р-ра КJ, насыщенного  $\text{N}_2\text{O}$ , под действием УФ-света в интервале pH  $\approx 0-11$ . При pH  $\sim 3-11$   $\Phi(\text{N}_2) = \Phi(\text{J}_2) = 0,16$ , а  $\Phi(\text{H}_2) = 0$ . С увеличением кислотности  $\Phi(\text{H}_2)$  и  $\Phi(\text{J}_2) \rightarrow 0,16$ , а  $\Phi(\text{N}_2) \rightarrow 0$ .  $\Phi(\text{J}_2)$  минимален при pH  $\approx 1,5$ . Предполагается, что атомы H могут существовать по крайней мере в двух формах:  $\text{H}_2^+$  (окислитель) и H (восстановитель). См. также РЖХим, 1961, № 3, 3Б589.

Е. Калязин  
5Б671. Кинетическая теория реакций горячих атомов: применение к системе H +  $\text{CH}_4$ . Estrup Peder J., Wolfgang Richard. Kinetic theory of hot atom reactions: application to the system H +  $\text{CH}_4$ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2665—2669 (англ.).—Развивается кинетич. теория р-ций атомов больших энергий с молекулами. Предполагается, что энергия активации  $E_1$  достаточно велика, так что тепловым движением молекул можно пренебречь, и что величина сечения р-ции существенно отлична от нуля только в интервале  $E_1 < E < E_2$ . Поскольку начальная энергия горячих атомов порядка Мэв, р-ция осуществляется только после их замедления. В этих условиях можно получить стационарное распределение атомов по энергиям с учетом их исчезновения в р-ции. Усреднение вероятности р-ции  $p(E)$  по этому распределению для случая единственного продукта р-ции дает для доли непрореагировавших атомов выражение  $\exp[-(f/a)p(E)/E \cdot dE]$ , в котором  $f$  — относительная константа химически активных молекул,  $a$  — средняя логарифмич. потеря энергии на одно столкновение, зависящая от масс инертных и активных молекул. На основании этого выражения проводилась обработка результатов исследования р-ции  $\text{CH}_4$  с тритием (начальная энергия  $\sim 0,2$  Мэв), образующимся при р-ции  $\text{He}^3(n, p)\text{T}$ . Доля прореагировавших атомов определялась по конц-н продуктов р-ции  $\text{CH}_3\text{T}$  (I),  $\text{CH}_2\text{T}$  (II), HT (III), причем атомы T, замедленные до термич. энергий, поглощались в р-циях с  $\text{J}_2$ . Во всех случаях наблюдалась предсказываемая теорией зависимость выхода р-ций от массы замедлителей (He, Ar, Ne, Xe). Для определения средней вероятности  $p(E)$  было предположено, что  $E_1 \approx 1-2$  эв, а  $E_2 \approx 10$  эв. В этом случае для р-ций, в которых возникают I, II и III, вероятности  $p(E)$  равны 0,12, 0,02 и 0,06 соответственно. При мерное равенство конечных выходов I и  $\text{CH}_2\text{T}$ , образовавшегося при вторичных р-циях II с  $\text{J}_2$ , указывает на то, что средние энергии образования I и II в р-ции  $\text{CH}_4$  с тритием близки между собой.

Е. Никитин

5Б672. Влияние замедлителей на реакции горячих атомов водорода с метаном. Estrup Peder J., Wolfgang Richard. The effect of moderators on the reactions of hot hydrogen atoms with methane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2661—2665 (англ.).—С помощью методики, описанной ранее (РЖХим, 1959, № 16, 56314), изучалась р-ция горячих атомов отдачи T с  $\text{CH}_4$ . Р-ция проводилась в смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{He}^3$ , облучаемой потоком нейтронов в ядерном реакторе. Горячие атомы образуются в ядерной р-ции  $\text{He}^3(n, p)\text{T}$ . Изучалось влияние на выход продуктов добавок акцепторов свободных радикалов и ионов, т-ры, давления, а также формы сосуда. На основании полученных данных показано, что  $\text{CH}_3\text{T}$ ,  $\text{CH}_2\text{T}$  и HT образуются при р-циях атомов T с большой кинетич. энергией. Добавки примесей инертных газов, замедлителей атомов отдачи, уменьшают выход этих продуктов, причем эффективность их следует порядку  $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Xe}$ . Эти данные согласуются с теорией р-ций горячих атомов.

В. Скурат  
5Б673. Окисление раствора сернистой кислоты записи железа. Dale W. M., Davies J. V., Greene D., Keene J. P. The oxidation of ferrous sulphate solution. «Brit. J. Radiol.», 1960, 33, № 389, 275—277 (англ.).—С использованием ранее полученных данных (Dale W. M. и др. «Brit. J. Radiol.», 1957, 30, 340) определена относительная хим. эффективность окисления закисного железа для излучений 20 и 4 Мэв, оказавшаяся равной 1,035, со стандартной ошибкой 0,011.

М. Щербачева  
5Б674. Радиационная химия водных растворов органических галогидропроизводных. II. Механизм радиолиза водного раствора хлороформа. III. Реакции, вызванные в растворе хлороформа и ионов двухвалентного железа действием излучения или перекиси водорода. IV. Влияние ионов брома и ионов одновалентного таллия на радиолиз растворов хлороформа и четыреххлористого углерода. Strahlungsschemie von wässrigen Lösungen organischer Halogenderivate. II. Teplý J. Mechanismus der Radiolyse einer wässrigen Chloroformlösung. III. Bednář J., Teplý J. Durch Strahlung oder Wasserstoffperoxyd in Lösungen von Chloroform und Eisen (II)-Ionen verursachte Reaktionen. IV. Bednář J. Einfluss von Bromid- und Thallium (I)-Ionen auf die Radiolyse von Chloroform- und Tetrachlorkohlenstofflösungen. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 24—30; № 3, 842—852; 954—957 (нем.; рез. русск.).—II. Исследована кинетика накопления продуктов радиолиза ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) системы  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и кинетика взаимодействия  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Предложена схема радиолиза воды. р-ров  $\text{CHCl}_3$ , насыщенных воздухом и  $\text{N}_2$ . Правильность схемы подтверждается совпадением экспериментально полученных значений выходов р-ций образования продуктов с вычисленными на основе механизма радиолиза воды по Аллену.

III. Исследовано влияние  $\text{CHCl}_3$  на окисление ионов  $\text{Fe}(2+)$  под действием излучения или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Увеличение выхода окисления  $\text{Fe}(2+)$  вызвано радикалами  $\text{CCl}_3\text{O}_2$ , которые в отсутствие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  самопроизвольно распадаются. Подтверждено наличие р-ции  $\text{CHCl}_3$  с гидроксильными радикалами.

IV. На радиолиз воды. р-ров  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  влияют конкурирующие р-ции ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{Ti}^+$  с промежуточными продуктами радиолиза воды, в первую очередь с гидроксильными радикалами. В соответствии с полученными ранее выводами было установлено, что молекулы не реагируют с гидроксильными радикалами. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 11, 41991.

I. Frič  
5Б675. Влияние облучения на спектр поглощения раствора уранилнитрата в трибутилфосфатном эфире. Minc Stefan, Bryl Teresa. Wplyw naświetlania na zmiany w widmie absorpcyjnym roztworów azotanuu



uranylu w trójbutylofosforanie. «Nukleonika», 1960, 5, № 1—2, 33—45 (польск.; рез. русск., англ.).—Фотолитические процессы в р-рах уранилнитрата ( $< 0,03 M$ ) в трибутилфосфатном эфире ингибируются  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ , что объясняется, как полагают авторы, влиянием  $H^+$  на стадию диспропорционирования соединений  $U(5+)$ , промежуточных продуктов фотолитиза. Присутствие уранилнитрата в р-ре ( $> 0,03 M$ ) также тормозит ход фотохимических процессов.

В. Шарпаты  
56676. Серебро в фотографии. Klein E. Das Silber in der «Photographie. «Metall», 1960, 14, № 7, 682—684 (нем.).—Популярная статья.

56677. Регистрация электронного излучения фотографическим методом. Beneš Jaroslav. Registrace elektronového záření fotografickou metodou. «Chem. listy», 1960, 54, № 3, 302—319 (чешск.; рез. русск., нем.).—Обзор. Библ. 132 назв.

V. Knesslová  
56678. Фотоальтерационный эффект галогенидов серебра. Kikuchi Shinichi, Nozaki Hiroshi, Hamano Yushi, Sakaino Seiya. L'effet photovoltaïque des halogénures d'argent. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 1, 104—108 (франц.).—Изучался фотовольтаич. эффект галогенидов  $Ag$  при помощи Pt-электрода, погруженного в суспензию  $AgHal$  в р-ре  $KHal$  в атмосфере  $N_2$ . Освещение производилось светом с  $\lambda > 3500 \text{ Å}$  от Hg-лампы. Фотопотенциал (ФП) Pt-электрода в результате облучения системы через некоторое время достигает насыщения ( $0,7\text{--}0,8$  в отн. к насыщ. к. э.), величина которого не зависит ни от начального потенциала, ни от направления падения света на электрод и сохраняется после прекращения облучения, а также после оседания частиц  $AgHal$ . Отсюда следует, что ФП не зависит от облучения электрода, а вызван фотолитич. р-цией в р-ре. ФП убывает в ряду  $AgCl > AgBr > AgI$  в том же порядке, что и окислительные потенциалы соответствующих галогенов. Наблюдается линейная зависимость ФП от логарифма конц-ии  $KBr$  в р-ре и  $AgBr$  в суспензии, а также потенциала р-ра  $KBr$  от логарифма конц-ии  $Br_2$ , введенного в р-р. Все наблюдаемые зависимости описываются ур-нием  $\Phi = E_0 + (RT/2F) \ln[Na_2] - (RT/F) \ln[Hal-]$ . Сделан вывод, что галоген, выделяющийся при фотолитизе  $AgHal$ , определяет ФП по р-ции  $\frac{1}{2}Na_2 + e \rightleftharpoons Hal-$ .

K. Старини  
56679. Фотовосстановление  $CuCl_2$  в присутствии  $Na_2S_2O_4$ . Wojtczak J. Catalytic effect of light in reducing  $CuCl_2$  in the presence of  $Na_2S_2O_4$ . «Bull. Soc. amis sci. et lettres Poznań», 1958—1959(1960), B, № 15, 123—124 (англ.).—Светочувствительную суспензию  $CuCl$  получали последовательным добавлением 5 мл 10%-ного р-ра  $CuCl_2$  и 5,5 мл 10%-ного р-ра  $Na_2S_2O_4$  при комнатной т-ре к 10 мл 5%-ного р-ра поливинилового спирта или гуммиарабика. Суспензия имеет белую окраску, которая за 25—45 сек. переходит в черную в результате фотохим. восстановления до металла.  $Cu$  при освещении проекционной лампой на 500 в на расстоянии 50 см. Светочувствительность суспензий растет в ряду  $H_2O < \text{поливиниловый спирт} < \text{гуммиарабик}$ . В том же порядке уменьшается скорость темнового восстановления до металла.  $Cu$ . Желатиновые и агар-агаровые суспензии неустойчивы. Светочувствительность суспензий изменяется во времени и зависит от «возраста» р-ра  $Na_2S_2O_4$ .

A. Хейнман  
56680. Некоторые оптические свойства эмульсии йодистого серебра. Ставицкая А. В. В сб. «Исслед. в обл. фармации». Одесса, 1959, 127—134.—Показано, что общий ход кривой собственного поглощения  $AgI$  в мелкодисперсной  $AgI$ -эмульсии (в области 230—730 м $\mu$ ) совпадает с кривыми Гильша и Поля, за исключением максимумов 240 и  $\sim 260$  м $\mu$ , устойчивых к окислителям и приписанных центрам светочувстви-

тельности — частицам  $Ag$ , более устойчивым химически, чем центры скрытого изображения. Спектр поглощения фотохимически окрашенных эмульсий в области 230—730 м $\mu$  имеет тонкую структуру из 25 максимумов, положение которых совпадает с таковым для  $AgCl$  и  $AgBr$ . При длительной засветке максимумы центров чувствительности при 240 и  $\sim 260$  м $\mu$  уменьшаются, что приписано рейдированию этих центров и, кроме того, превращению их в центры скрытого изображения.

A. Хейнман  
56681. О чувствительности кристаллов  $AgBr$  и ядерных эмульсий. Lefevre-le Gentil Marie-Cécile. Sur la sensibilité des cristaux de  $AgBr$  dans les émulsions ionographiques. «Sci. et inds. photogr.», 1960, 31, № 4, 129—137 (франц.).—Исследуется зависимость плотности следа  $N$  заряженной частицы от собственной чувствительности  $S$  микрокристаллов ядерной  $AgBr$ -эмульсии. Эмульсия представляется в виде сферич. зерен одинаковых радиуса  $R$  и  $S$ . Вычисляется  $N$  как кол-во зерен, пересекаемых частицей по хордам длиной  $Q/I(\text{ср.})$ , где  $Q$  — пороговая энергия, а  $I(\text{ср.})$  — средние уд. потери энергии частицы в  $AgBr$ . При хорде  $< Q/I(\text{ср.})$  зерно не проявляется;  $S$  определяется как  $1/Q$ . Затем вводятся флуктуации  $I$  вокруг  $I(\text{ср.})$  по закону Пуассона. Показано, что учет флуктуаций дает значительное (несколько процентов) изменение  $N$  при больших ( $\sim 10 \text{ кэв/м}$ ) и малых ( $\sim 0,055 \text{ кэв/м}$ ) значениях  $I(\text{ср.})$ . Сравнение с опытом указывает на наличие нескольких классов зерен с различной величиной  $S$  (но с одинаковым  $R$ ). Вычисленное  $N$  (4 класса зерен) хорошо согласуется с эксперим. данными для эмульсий G-5 и NT-4. Рассмотрены требования к «наилучшей эмульсии».

K. Старини  
56682. Влияние химического созревания на фотографическую чувствительность к свету, рентгеновским и  $\gamma$ -лучам. Nepela D. A., Nitka H. F. Effect of chemical ripening on the photographic response to light, X- and gamma radiation. «Photogr. Sci. and Engng.», 1960, 4, № 1, 12—18 (англ.).—Методами поверхностного, глубинного, обычного и физ. проявления определена чувствительность  $S$   $AgBrI$ -эмульсии к свету высокой и малой интенсивности, рентгеновским (85—250 кэв) и  $\gamma$ -лучам от  $Co^{60}$  на разных стадиях хим. созревания на активной желатине. Найден, что хим. созревание примерно в равной степени повышает поверхностную  $S$  к свету и  $\gamma$ -лучам и значительно слабей к рентгеновским лучам, т. е. в последнем случае поверхностные центры чувствительности играют сравнительно малую роль. Это объясняется тем, что электроны, созданные рентгеновскими квантами, обладающими малыми энергией и пробегом и поэтому образуют значительное внутреннее скрытое изображение на внутренних центрах чувствительности, которые не изменяются в процессе хим. созревания.

A. Хейнман  
56683. Роль ионов родана при химической сенсibilизации фотографических эмульсий золотом. Пратас И. Р., Кракау Ю. А., Сидоренкова П. Т. «Успехи науч. фотографии», 1960, 7, 87—95.—Исследовано взаимодействие золя  $AgBr$  с  $NH_4CNS$  (I) в отсутствие желатин в условиях, близких к условиям синтеза эмульсий. Измеренные равновесные конц-ии ионов  $Br^-$  и  $CNS^-$  в р-ре равны вычисленным по закону действия масс. При конц-иях ионов  $CNS^-$ , обычно применяемых при сенсibilизации эмульсий р-ром  $NH_4Au(CNS)_2$ , при  $pBr \leq 3$  ионы  $CNS^-$  не реагируют с  $AgBr$ . I понижает светочувствительность эмульсий в отсутствие  $HAuCl_4$  и не изменяет или повышает ее в присутствии  $HAuCl_4$ . Последнее наблюдается при больших избытках I ( $2,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л эмульсии). Ионы  $CNS^-$  в конц-иях  $2,55 \cdot 10^{-3}$ — $2,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л не влияют на размер микрокристаллов  $AgBr$  при хим. созревании. Сделан вывод, что роль избыточных

химиче-  
ектр по-  
сий в об-  
е 25 ма-  
ковым для  
искуму  
и умень-  
центро  
скрытого  
Хейнман  
AgBr в  
Marie-  
Br dans  
photogr.  
тса зави-  
стицы от  
кристаллов  
ляется в  
S. Вычи-  
частичей  
вая энер-  
частицы  
является;  
ситуации /  
что учет  
процен-  
и малых  
е с опы-  
сов зерен  
R). Вы-  
искусает с  
T-4. Рас-  
ни».  
Стариния  
на фото-  
ениоски  
Effect of  
ponse to  
Sci. and  
дами по-  
проявле-  
эмульсии  
ентгенов-  
ных ста-  
е. Найд-  
степени  
и ана-  
е. в по-  
вительно  
бьяснено  
ми ква-  
и по-  
ытое из-  
ельность,  
зрвания.  
Хейнман  
ой сенс-  
м. Пре-  
ва П. Т.  
—Исле-  
(I) в от-  
условиях  
конц-ни  
им по за-  
3-, обыч-  
й р-ром  
аагрируют  
эмульсий  
повышает  
подается  
ульсия».  
2 моля/л  
AgBr при  
ыточны

ионов CNS- при сенсibilизации р-ром  $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CNS})_2$  состоит не в их растворяющем действии на AgBr, а в регулировании скорости спонтанного разложения иона  $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$  до  $\text{Au}^0$ , а также восстановлении этого иона до  $\text{Au}^0$ . А. Хейнман

5Б684. Химическая природа замедлителей. Gordon P. S., Swann E. D. The chemical nature of restrainers. «J. Photogr. Sci.», 1960, 8, № 3, 105—112 (англ.).—Исследовано отношение времени хим. созревания AgBr-эмульсий (притоваленных на желатине и шкур), в которые вводились пуриновые (аденин, гуанин и гипоксантин) и пиримидиновые (цитозин и урацил) основания (Ос), к времени созревания без этих добавок, а также относительное уменьшение светочувствительности, вызываемое этими Ос. Ос прибавляли в кол-ве 0,4; 0,05 и 0,01% от веса желатин. Заметно замедляли созревание только пуриновые Ос. Для определения естественных Ос в желатине р-р последней в 2 п.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осаждали р-ром  $\text{AgNO}_3$ , осадок Ag-солей промывали и обработкой р-ром  $\text{HCl}$  переводили Ос в р-р в виде хлоргидратов. Экстракт из 10 г желатин упаривали до 1 мл и подвергали хроматографированию на бумаге в восходящем и нисходящем потоках, а также электрофорезу на бумаге. Параллельно испытывались чистые пуриновые Ос и более сложные осколки нуклеиновых к-т. Установлено, что замедлителями созревания природной желатин служат почти исключительно аденин и гуанин, выделяющиеся из нуклеиновых к-т в результате гидролиза последних в процессе зольки. Верхний предел содержания гуанина равен 0,0195% от веса сухой желатин.

Н. Спасокукоцкий  
5Б685. Химическая сенсibilизация йодсеребряных эмульсий. Sutherns E. A. The chemical sensitization of silveriodide emulsions. «J. Photogr. Sci.», 1960, 8, № 3, 118—123 (англ.).—Исследованы светочувствительность S, коэф. контрастности  $\gamma$ , визуал  $D_{01}$  и кол-во Ag прямого почернения (с) AgI-эмульсии (размер зерен 2—3  $\mu$ ). S и  $\gamma$  растут с конц-ией ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ag}^+$ . При рAg 8,6 воды. промывка слегка повышает S,  $\gamma$  и с, а купание (с последующей сушкой) перед экспонированием в р-рах акцепторов галоидов — проталлола, гидрохинона, фенола и  $\text{NaNO}_2$  — сильно увеличивает S и  $\gamma$  и незначительно с, тогда как обработка в р-рах  $\text{NaHSO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  сильно увеличивает S,  $\gamma$  и с. При рAg 4,6 эти р-ры не изменяют или несколько снижают S, но иногда повышают с. Сернистая сенсibilизация аллилатомочевой и гипосульфитом не повышает S. Соляризация отсутствует. Внутренние центры чувствительности не обнаружены. По мнению автора, акцепторы галоида действуют не только как таковые, но и повышают конц-ию светочувствительных комплексов ионов  $\text{Ag}^+$  на поверхности. Отсутствие сернистой сенсibilизации подтверждает гипотезу Шепарда, что эта сенсibilизация предотвращает миграцию Ag-центров чувствительности внутри решетки, где они образуют внутреннее скрытое изображение. В AgI внутренние центры отсутствуют и поэтому стабилизация поверхностных центров не нужна.

Н. Спасокукоцкий  
5Б686. Способность к проявлению фотографического скрытого изображения, созданного  $\gamma$ -лучами. Tomoda Yoshitada, Otsu Takaaki. «Koré kagaku dзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 4, 559—562, A29 (японск.; рез. англ.).—Исследована скорость проявления (СП) кинопозитивных эмульсий, экспонированных  $\gamma$ -лучами. Опыты с метол-гидрохиноновым проявителем показали, что СП скрытого изображения, созданного  $\gamma$ -лучами, меньше, чем созданного нормальной световой экспозицией. Это явление объяснено механизмом эффекта Кабанн — Гофмана. СП внутреннего скрытого изображения, образованного  $\gamma$ -лучами и светом, не отличаются. Это указывает

на важную роль скорости растворения зерен галоидного Ag во время проявления. Температурные коэф. СП указывают на то, что энергия активации поверхностного проявления не зависит от природы излучения ( $\gamma$ -лучи или свет) и широко изменяется с составом проявителя.

Резюме авторов  
5Б687. Исследование процесса проявления ионами  $\text{V}^{2+}$ . I. Приготовление проявителя. Honda Kenichi. «HKK гидзюто кэнкю, Techn. J. Japan Broadcast. Corp.», 1960, 12, № 1, 22—32 (японск.; рез. англ.).—Исследовано приготовление проявителя с ионами  $\text{V}^{2+}$  из  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Путем восстановления щавелевой к-той получают соли ванадила: сульфат, хлорид и нитрат с выходами соответственно 100, 100 и 38%. Из этих солей путем катодного восстановления получают соли  $\text{V}(2+)$ , которые и служат проявляющими в-вами. Изучена зависимость выхода р-ции от условий катодного процесса: выбора металла для катода, плотности тока, природы соли ванадила и конц-ии к-ты. Максим. выход достигает ~100%. Исследованы причины образования при электролизе  $\text{H}_2\text{S}$  и влияние его на процесс проявления. Изучена сохраняемость ванадиевых проявителей (изменение конц-ии ионов  $\text{V}^{2+}$  при хранении проявителя).

Резюме автора  
5Б688. Об инфракрасном спектре тлеющего разряда. Столов А. Л., Долгополова Н. Р. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 154—157.—Снят ИК-спектр в области 650—6500  $\text{cm}^{-1}$  положительного столба тлеющего разряда на постоянном токе в  $\text{CO}_2$  и воздухе при атмосферном давлении. Спектр  $\text{CO}_2$  полностью совпадает со спектром пламени  $\text{CO} + \text{O}_2$ . Спектр разряда в осушенном и очищенном от  $\text{CO}_2$  воздухе имеет полосы с максимумами при 1585, 1815 и 1945  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные авторами к излучению молекул соответственно  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}$  на основании изучения хода зависимости интенсивности полос от соотношения  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ . Изучение распределения интенсивностей полос по сечению разряда показало, что  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  образуются в более холодных перифериях областей путем окисления  $\text{NO}$ . На основании данных по зависимости интенсивности полос  $\text{CO}_2$  при 2349  $\text{cm}^{-1}$  от давления  $\text{CO}_2$  в разряде вычислена вероятность рассеяния колебательного кванта при столкновении молекул  $\text{CO}_2$ , которая оказалась равной  $0,2 \cdot 10^{-6}$ .

В. Скурат

5Б689. Фотохимия жидких и твердых соединений. Eds Heidt Lawrence J., Livingston Robert S., Rabinowitch Eugene, Daniels Farington. Photochemistry in the liquid and solid states. (Based on some of the papers Sympos., Dedham, Mass., Sept. 3—7, 1957). New York — London, John Wiley and Sons, Inc., 1960, vi, 174 pp., ill. (англ.).—

См. также: Фотохимия 5Б107. Радиационная химия 5Б215, 5Б260, 5Б261, 5Б319, 5Б837, 5Б872, 5П33, 5П39, 5Б48, 5П55. Разряд 5Б808. Теория фотографич. процесса 5Б311. Приборы и методы 5Б853

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор Д. Л. Агеева

5Б690. Применение теории ионных растворов Майера к смеси электролитов. Friedman Harold L. Mayer's ionic solution theory applied to electrolyte mixtures. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 4, 1134—1149 (англ.).—Теория ионных р-ров Майера применяется к р-ру смеси двух электролитов с общим ионом. Характеристич. величиной для такого р-ра является  $\Delta_{\text{ex}}$  — изменение избыточной свободной энергии при образовании рассматриваемого р-ра из р-ров отдельных электролитов. Эти величины непосредственно связаны с

$\Delta_m \sigma$ , где  $\sigma$  — известная в теории Майера сумма групповых интегралов. Проведено исследование вклада различных групповых потенциалов в  $\Delta_m \sigma$ . Для симметричных смесей, приближенно согласующихся с правилом Харнеда, рассмотрен общий случай без моделирования потенциала средних сил и спец. модель ионов — твердых шаров. Главный член в  $\Delta_m \sigma$  определяется разницей в короткодействующем взаимодействии ионов одинакового знака. Результаты рассмотрения несимметричных смесей на основе модели ионов — твердых шаров, сравнены с опытными данными. А. Глауберман

**5Б691.** Теория переноса теплоты растворами электролитов. Helfand Eugene, Kirkwood John G. Theory of the heat of transport of electrolytic solutions. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 3, 857—866 (англ.). — С помощью статистич. механики рассмотрен процесс переноса теплоты р-рами электролитов. Полагая, что плотность теплового потока  $q_0$  аддитивно складывается из величин, обусловленных взаимодействием: 1) ион — ион ( $q_1$ ), 2) ион — растворитель ( $q_2$ ) и 3) растворитель — растворитель ( $q_3$ ), авторы вычисляют каждую из них отдельно.  $q_1$  определяется с помощью ур-ния Пуассона — Больцмана с радиальной функцией распределения Дебая — Гюккеля, давая для ТП член  $A m^2$ , где  $m$  — моляльность р-ра и  $A = 2,57$  — коэф. для 1,1-электролитов. Величина  $q_2$ , вычисленная по гидродинамич. модели электрофоретич. сил, дает вклад в  $q_0$  в виде члена, линейного относительно конц-ии. Полученное выражение для  $q_0$  сравнивается с эксперим. данными, причем предельный коэф. наклона кривых близко согласуется с теоретическим. Ю. Поваров

**5Б692.** Общий метод точного решения уравнения диффузии с учетом ее зависимости от концентрации. Philip J. R. General method of exact solution of the concentration — dependent diffusion equation. «Austral. J. Phys.», 1960, 13, № 1, 2—12 (англ.). — Для ур-ния диффузии, учитывающего ее зависимость от конц-ии,  $\partial \theta / \partial t = \partial (D(\theta) \cdot \partial \theta / \partial x) / \partial x$  (1), где  $\theta$  — мол. доля диффундирующего в-ва в р-ре,  $t$  — время,  $x$  — координата по направлению диффузии,  $D$  — коэф. диффузии, разработанный метод нахождения его точных решений в виде семейства функций  $D(\theta)$ , когда (1) удовлетворяет следующим условиям:  $\theta = 0, x > 0, t = 0$ ;  $\theta = 1, x = 0, t > 0$ ;  $\theta = 0, x > 0$  и  $\theta = 1, x < 0, t = 0$ ;  $\int_0^1 x d\theta = 0$ ,  $\int_0^1 \theta d\theta = 1$  (или)  $\theta = 1$  дают значения  $D = 0$  или  $D = \infty$ . Предложен способ преодоления этого затруднения. Обсуждается практич. использование метода.

**5Б693.** Проверка предельного закона Онзагера для диффузии меченых ионов в растворах электролитов. Mills Reginald, Godbole E. W. Verification of the Onsager limiting law for trace-ion diffusion in electrolyte solutions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2395—2396 (англ.). — С целью проверки предельного ур-ния Онзагера для коэф. самодиффузии ( $D$ ) ионов в р-рах электролитов при 25° методом, предложенным ранее (РЖХим, 1959, № 14, 48859; 1960, № 12, 46346), измерены  $D$  иона  $\text{Na}^+$  в водн. р-рах  $\text{NaCl}$  при конц-иях  $0,097$ — $0,000225 M$ . Ур-ние справедливо до конц-ий  $0,002 M$ , а при учете расстояния максим. сближения ионов в р-ре, считая, что оно равно  $4 A$ , — до конц-ий  $0,04 M$ . Обсуждаются возможности улучшения методики и использования меченых атомов для измерения  $D$ . А. Стрельников

**5Б694.** Измерение самодиффузии новым непрерывным контрольным методом. I. Вычисление « $\Delta I$ -эффекта» при использовании метода открытого капилляра. Berne E., Berggren J. The measurement of self-diffusion with a new continuous monitoring method. I. Evaluation of the « $\Delta I$ -effect» in the open-ended capillary method. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 2, 428—436 (англ.). — При изучении скорости диффузии методом открытого капилляра, когда капилляр, содержащий р-

радиоактивного в-ва, помещается в сосуд, заполненный неактивным р-ром, и измеряется уменьшение активности капилляра во времени, возникает характерная ошибка, связанная с увеличением р-ра из капилляра в неактивный р-р вследствие интенсивного перемешивания последнего. Эта ошибка эквивалентна уменьшению длины  $l$  капилляра на величину  $\Delta l$  (« $\Delta I$ -эффект»). Предложена новая конструкция прибора для изучения самодиффузии, позволяющая учесть этот эффект. Сосуд емк. 3 л, заполненный неактивным р-ром и снабженный мешалкой, с помощью боковой трубки диам. 3,5 см присоединен к вертикальной цилиндрич. трубке диам. 0,8 см, в которой помещен капилляр (внутренний диам. 0,08 см,  $l = 3,89$  см), заполненный исследуемым радиоактивным р-ром. Вне ячейки в непосредственной близости к капилляру параллельно ему помещен Г.—М. счетчик. Вся установка находится в термостате. В процессе самодиффузии непрерывно измеряется активность содержимого капилляра  $I$  как функция времени  $t$ . Вычисление коэф. самодиффузии  $D$  основано на применении ф-лы  $I/I_0 = (8/\pi^2) \times \sum_{n=1}^{\infty} [1/(2n+1)^2] \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4 l^2]$ , где  $I_0$  — активность при  $t = 0$ . Подробно изложена методика измерений и расчетов, выполняемых с помощью электронного вычислителя Alwac 111E. Приведены результаты определений  $D$  для  $0,001 M$  р-ра  $\text{NaI}$ , меченного  $^{131}\text{I}$ . Установлено, что в описанных эксперим. условиях  $\Delta I$ -эффект составляет ~1% от  $I$ . А. Шейнин

**5Б695.** Диффузия индикаторных количеств ионов водорода в водные растворы хлоридов щелочных металлов при 25°. Woolf L. A. Tracer diffusion of hydrogen ion in aqueous alkali chloride solutions at 25°. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 4, 481—484 (англ.). — С помощью ячейки с диафрагмой и магнитным перемешиванием, описанной ранее (Stokes R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 763), изучена диффузия ионов  $\text{H}^+$  из водн. р-ра, содержащего  $\text{HCl}$  и  $\text{MCl}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$  или  $\text{Li}$ ) в водн. р-р  $\text{MCl}$  той же конц-ии ( $c$ ). Величина  $c$  варьировалась от  $0,1$  до  $3,6 M$  в случае  $\text{KCl}$  и от  $0,1$  до  $4,5 M$  в случае  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiCl}$ ; конц-ия  $\text{HCl}$  ( $c_1$ ) варьировалась от  $0,01$  до  $0,1 M$ . Процесс диффузии протекал в течение ~30 час. при 25°, после чего р-ры оттитровывались  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  с бромтимоловым синим в качестве индикатора. Полученные значения коэф. диффузии  $D'$  экстраполировались к  $c_1 = 0$  в предположении о существовании линейной зависимости  $D' = D + k c_1$ , где  $k$  не зависит от  $c_1$ , но зависит от  $c$ . Вычисленные значения  $D$  уменьшаются с ростом  $c$ ; эта зависимость сильнее, чем для других однозарядных ионов ( $\text{Na}^+, \text{J}^-$ ). При малых  $c$   $k < 0$ ; с ростом  $c$  значения  $k$  увеличиваются, становясь положительными. Вычислены также величины  $D/D_0$ , где  $D_0 = (RT/F^2) \lambda_0$  ( $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абс. т-ра,  $F$  — число Фарадея,  $\lambda_0$  — предельная эквивалентная электропроводность ионов  $\text{H}^+$  в воде). Во всех случаях  $D/D_0 < 1$ ; соотношение Онзагера  $D/D_0 = 1 - k_1 \sqrt{c}$  ( $k_1$  — постоянная) выполняется с точностью 2%. Учет вязкости р-рителя  $\eta$  путем построения графика  $(D/D_0)(\eta/\eta_0) - \sqrt{c}$  ( $\eta_0$  — вязкость чистой воды) выявил аномальный характер диффузии  $\text{H}^+$  в  $\text{LiCl}$ . Объяснение этой аномалии дается на основе представлений о «крокетном» механизме переноса ионов  $\text{H}^+$  и заключается в том, что ион  $\text{Li}^+$  имеет большее отношение заряда к радиусу, чем ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . А. Шейнин

**5Б696.** Ультразвуковые исследования расплавов и растворов. Subrahmanyam S. V., Bhimasachar J. Ultrasonic studies in melts and solutions. «J. Acoust. Soc. America», 1960, 32, № 6, 703—705 (англ.). — Интерферометрически измерялись (ошибка  $\pm 0,15\%$ ) скорости ультразвука при  $30 \pm 0,5^\circ$  в р-рах  $\alpha$ -хлоринитробензола, стearиновой к-ты,  $\alpha$ -нитрофенола,  $m$ -нитрофенола, нафталина, фенилсалицилата, пальм-

тиновой к-ры, р-рителях, репного в-зующие ка-лись не за-мерялись. р-в при р-скоро-сти э-ном состав-е твердом нафталине, расплавлен-сти зву-шавления.

**5Б697.** Галогенидо-ionic behav-ies. «Trans. (англ.). — П-ультразвук  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  р-рость ульт-уменьшает измерений ч-вах умень-

дур ур-ник воды, А и дятся. Уме-конц-ии в мас-сои ион-яется лин-е в  $\text{CdBr}_2$ .

**5Б698.**  $(\text{NO}_2)_2$ . Ка-применен-и. М., 1960-ния оптич-на (C) в м-рах, а та-твердо ра-дифрактов-мального и-меняется коэф. скор-эксприми-ростия, точ-ств. изме-ратации и-комплекс-

**5Б699.** элицирина machan mixtures. Приводятся интерфером-

на (v) в см-ым или м-те от сост-р-таны а-лука (R). смеси об-ковентов с-для всех и-5Б700. Батар-227—230 (я-5Б701. новок элек-силанноа-тупный ан-entti, I-ic constan-ation of



тиновой к-ты различной конц-ии в соответствующих р-рителях. Линейной экстраполяцией до 100% растворенного в-ва определялись скорости звука, соответствующие каждому из растворяемых в-в, которые оказались не зависящими от природы р-рителя. Отдельно измерялись скорости звука в расплавах перечисленных в-в при разных т-рах и экстраполяцией находились скорости звука в расплаве при т-ре плавления. Методом составного вибратора измерялись скорости звука в твердом нафталине. Во всех в-вах, за исключением нафталина, значения скоростей звука, найденные экстраполяцией измерений в р-рах, совпадают со скоростями звука в соответствующем расплаве при т-ре плавления.

**Б. Кудрявцев 5Б697.** Ультразвуковые свойства водных растворов галогенидов кадмия. Subrahmanyam S. V. Ultrasonic behaviour of aqueous solutions of cadmium halides. (Trans. Faraday Soc.), 1960, 56, № 7, 974—974 (англ.).—Приводятся результаты измерения скорости ультразвука (частота 750 кГц) в водн. р-рах  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  разной конц-ии. С увеличением конц-ии скорости ультразвука в  $\text{CdCl}_2$  возрастает,  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdI}_2$  — уменьшается. Рассчитанная на основании результатов измерений адiabатич. сжимаемость ( $\beta$ ) во всех случаях уменьшается при увеличении конц-ии ( $c$ ), следуя уравнению  $\beta = \beta_0 + Ac + Bc^{1/2}$ , где  $\beta_0$  — сжимаемость воды,  $A$  и  $B$  — постоянные, значения которых приводятся. Уменьшение скорости звука при увеличении конц-ии в р-рах  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdI}_2$  объясняется большой массой ионов. Кажущаяся мол. сжимаемость изменяется линейно в зависимости от  $c$  в  $\text{CdCl}_2$  и нелинейно в  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdI}_2$ .

**Б. Кудрявцев 5Б698.** Скорость звука в водных растворах  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Канатова Р. Ф., Кудрявцев Б. Б. В сб. «Применение ультразвука к исслед. веществ». Вып. 11. М., 1960, 181—190.—Приведены результаты измерения оптич. методом зависимости скорости ультразвука ( $C$ ) в водн. р-рах  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  от конц-ии при разных т-рах, а также вдоль кривой равновесия: жидкий р-р — твердое растворенное в-во. Изменение состава кристаллогидратов при изменении конц-ии не вызывает аномального изменения  $C$ . Вдоль кривой равновесия  $C$  изменяется монотонно. Зависимость температурного коэф. скорости звука от конц-ии может быть аппроксимирована двумя прямыми, пересекающимися в эквипот. точке. Указана возможность использовать акустич. измерения совместно с данными об энергии гидратации ионов для определения энергии связи мол. комплексов, присутствующих в водн. р-ре.

**Б. Кудрявцев 5Б699.** Ультразвуковые исследования смесей глицерина со спиртом. Rao K. Subba, Rao B. Ramachandra. Ultrasonic studies in glycerol-alcohol mixtures. (Current Sci.), 1960, 29, № 3, 89—90 (англ.).—Приводятся результаты измерения (ультразвуковой интерферометр, ошибка  $\sim 0,1\%$ ) скоростей ультразвука ( $v$ ) в смесях глицерина с водой, метиловым, этиловым или  $n$ -бутиловым спиртами при  $30^\circ$  в зависимости от состава смесей. Для исследованных смесей рассчитаны адiabатич. сжимаемости ( $\beta$ ) и мол. скорости звука ( $R$ ). Особенности зависимости  $v$  и  $\beta$  от состава смеси объясняются изменением мол. ассоциации компонентов смесей. Зависимость  $R$  от состава линейна для всех исследованных смесей.

**Б. Кудрявцев 5Б700.** Структура водных растворов электролитов. Вагари Тацуро. (Kagaku, Kagaku), 1960, 30, № 5, 27—230 (японск.).

**5Б701.** Влияние диэлектрической постоянной и долевой электролита на образование ионных пар диметиламиноазобензола в смесях уксусная кислота — уксусный ангидрид. Kenttämä Jounko, Järvi Pentti, Lindberg J. Johan. Influence of dielectric constant and added electrolyte on the ion pair formation of dimethylaminoazobenzene in acetic acid-acetic anhydride mixtures. (Suomen kem.), 1960, 33, № 3, B101—B104 (англ.).—Спектрофотометрическим методом изучены сопряженные равновесия  $\text{Dmb} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{Dmb} \cdot \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{DmbH}^+ + \text{Ac}^-$  ( $\text{Dmb}$  — диметиламиноазобензол,  $\text{HAc}$  — уксусная к-та) в смесях  $\text{HAc}$  с уксусным ангидридом, конц-ия которого ( $X$ ) варьировалась от 0 до 40,7%. Определены константы равновесия  $K_1$  и  $K_d$  при  $20^\circ$  соответственно для второй и третьей стадий записанной выше р-ции; принято, что первая стадия протекает нацело. Полученные значения  $K_1$  (0,11; 0,14 и 0,11 для смесей с  $X$  0; 20 и 40,7% соответственно) и  $K_d$  ( $3,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-5}$  и  $8,0 \cdot 10^{-5}$  соответственно) сопоставлены с величинами диэлектрич. постоянной  $D$  смешанного р-рителя, измерившимися методом биений по гетеродинамной схеме и соответственно равными 6,2; 8,9 и 11,9. Найдено, что  $K_1$  не зависит от  $D$ , тогда как  $pK_d$  линейно растет с  $1/D$ . Добавки  $\text{NaAc}$  (0—1,14  $M$ ) несколько увеличивают  $K_1$  в случае чистой  $\text{HAc}$ , но уменьшают  $K_1$  в случае смеси с  $X$  40,7%. Во всех случаях соблюдается линейная зависимость  $K_1$  от  $V_c$ , где  $c$  — конц-ия  $\text{NaAc}$ . Результаты опытов не подтверждают предположения ранее (РЖХим, 1959, № 8, 26573) ур-ния для потенциальной энергии ионных пар.

**А. Шейнин 5Б702.** Расчет констант димеризации псевдоизоцианина, родамина 6G экстра и родамина 3B экстра в растворах, исходя из спектров поглощения. Zalewski Kasper. Obliczanie stalej dimeryzacji pseudoizocyjaniny, rodminy 6-G ekstrak i rodminy 3-B ekstrak w roztworach na podstawie widm absorpcyjnych. (Roczn. chem.), 1960, 34, № 4, 233—238 (польск.; рез. русск., англ.).—Примененным ранее методом (РЖХим, 1957, 76723), на основе опубликованных спектрофотометрич. данных (РЖХим, 1957, № 7, 21980; № 15, 50435) рассчитаны константы димеризации и теплоты ассоциации в водн. р-рах родамина 6G экстра, родамина 3B экстра и псевдоизоцианина. Установлено, что в области максимума поглощения р-ров этих в-в конц-ия димеров весьма значительна.

**Б. Каплан 5Б703.** Исследование гидролиза диметилфосфата, метилдиэтилфосфата и триэтилфосфата в зависимости от pH. Masse Jacqueline, Domange Louis. Etude de l'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyléthylphosphate en fonction du pH. (C. r. Acad. sci.), 1960, 250, № 25, 4177—4178 (франц.).—Продолжение исследования гидролиза эфиров фосфорной к-ты (РЖХим, 1960, № 16, 64696). При различных pH (0—11) и т-ре 101—102° определены константы скорости гидролиза диметилэтилфосфата, метилдиэтилфосфата и триэтилфосфата. Замена в эфире этильного радикала метильным при одном pH приводит к понижению константы.

**Б. Каплан 5Б704.** Полярографическое определение начала осаждения основной соли сурьмы (V) в солянокислом растворе и вычисление ее произведения растворимости. Коваленко П. Н., Дегтярева Н. И. (Ж. неорг. химии), 1960, 5, № 6, 1189—1195.—Полярографический изучен процесс гидролиза  $\text{HSbCl}_6$  с образованием нерастворимого соединения  $\text{Sb}(\text{OH})_5\text{Cl}_2$  (I). При  $24^\circ$  получены полярограммы солянокислых р-ров  $\text{Sb}^{5+}$  с исходными конц-иями  $\text{Sb}^{5+}$  ( $c_0$ ):  $1,45 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,72 \cdot 10^{-3}$  и  $0,36 \cdot 10^{-3} M$ , при изменении конц-ии  $\text{HCl}$  ( $c(\text{HCl})$ ) от 5,5 до 0,1 н. для каждой  $c_0$ . Полярограммы имеют 2 волны, соответствующие процессам  $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^0$ . Суммарная величина волн строго пропорциональна  $c_0$ , но уменьшается при уменьшении  $c(\text{HCl})$ . Образование твердой фазы I в р-рах начиналось для разных  $c_0$  соответственно при  $c(\text{HCl})$ , равных 1,6, 1,4 и 1,2 н. Рассчитаны величины произведения растворимости ( $S$ ) I, которые линейно растут с ростом  $c_0$  (при данной  $c(\text{HCl})$ ), что связано с значением ионной силы ( $\mu$ ) р-ра. Зависимость  $-\lg S$  от pH для всех  $c_0$  линейна и имеет угловой коэф., равный 3. Зависимости  $-\lg S$  от  $\mu$  для всех  $c_0$  линейны, но сходятся в одной

точке ( $\mu = 0$  и  $-\lg S = 70,5$ ), откуда найдено произведение активности  $I$ , равное  $3,16 \cdot 10^{-71}$ . А. С.

56705. Сравнительное образование водородных связей дейтерием. I. Константы ионизации малеиновой и фумаровой кислот и их моноэтиловых эфиров в  $H_2O$  и  $D_2O$ . Dahlgren George, Jr, Long F. A. Relative hydrogen bonding of deuterium. I. Ionization constants of maleic and fumaric acids and of their monoethyl esters in  $H_2O$  and  $D_2O$ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1303—1308 (англ.).—Потенциометрическим методом с использованием полумикроэлектродов с хлорсеребряным и хингидронным электродами определены константы ионизации малеиновой (I) и фумаровой к-т и их моноэтиловых эфиров в  $H_2O$  и  $D_2O$  (99,5%) при 25°. Отношение  $K_H/K_D$  констант ионизации в  $H_2O$  и  $D_2O$  во всех изученных случаях близко к 2,8, что соответствует результатам для других карбоновых к-т (Rule K. C., LaMer V. K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1938, 60, 1974). Исключение составляет I, для которой  $K_H/K_D$  равно 4,2 для первой ступени диссоциации и 2,4 — для второй. Отсюда следует, что дейтерированный бималеат-ион в  $D_2O$  менее склонен к образованию внутренних водородных связей, чем обычный бималеат-ион в  $H_2O$ . Из полученных данных для I и ее моноэтилового эфира примененным ранее (РЖХим, 1957, № 12, 40739) способом приближенно вычислено отношение концентр. бималеат-иона с внутренней водородной связью и без нее; это отношение равно 6,4 в  $H_2O$  и 4,0 в  $D_2O$ . Полученные данные подвергнуты подробному обсуждению. А. Шейнш

56706. Функция кислотности  $J_0$  хлорной кислоты в растворах диоксан — вода. Dahn Hans, Loewe Lotte, Rotzler Gerhard. Die Aciditätsfunktion  $J_0$  von Perchlorsäure in Dioxan/Wasser. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1572—1578 (нем.).—Предлагается новая функция кислотности  $J_0$ , аналогичная функции кислотности Гамета  $H_0$ .  $J_0 = -\lg a(H^+) \cdot f(ROH)/a(H_2O) \cdot f(R^+)] = -pK(R^+) + \lg c(ROH)/c(R^+)$ . В этом выражении соответствующие конц-ии рассматриваются применительно к ур-нию р-ции индикатора типа:  $(C_6H_5)_3COH + H^+ \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + H_2O$ . Отмечается, что с помощью функции  $J_0$  удобно изучать механизм р-ций, катализируемых к-той. Определены значения  $J_0$  хлорной к-ты (I) в р-рах диоксан — (II) — вода (соотношение объемов 40:60 и 60:40) конц-ий 0,1—4,0 M. В качестве индикаторов применялись: 4,4'-ди-; 4,4'-ди-; 4-монометокси-трифенилкарбиол. Получена график. зависимость ( $-J_0$ ) от конц-ии I. Отмечено, что при малых конц-иях I ( $< 1,0$  M) значения ( $-J_0$ ) для водн. р-ров лежат выше, чем таковые для смесей с II. Эти значения растут тем быстрее, чем выше содержание II. Отмечено, что при повышении конц-ии I  $J_0$  растет быстрее, чем  $H_0$ . Обсуждаются соотношения между  $J_0$  и  $H_0$ . Приводятся методики приготовления индикаторов и характеристики частоты их ИК-спектров. В. Ермаков

56707. Сильноосновные растворы в тетраметилсульфоне (сульфолане). Langford Cooper H., Burwell Robert L., Jr. Strongly basic solutions in tetramethylene sulfone (sulfolane). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1503—1504 (англ.).—С помощью р-ров гидроокиси фенилтриметиламмония (I) в водн. тетраметилсульфоне (II) определены показатели констант кислотности 6-бром-2,4-динитроанилина (13,71), 2,4-динитроанилина (15,34), 4-нитродифениламина (15,76), 4,4'-динитродифенилметана (15,82), 4-хлор-2-нитроанилина (17,21), 2-нитрофлуорена (17,59), п-нитроанилина (18,47) и 9-фенилфлуорена (18,49). Вычислены значения функции  $H_-$  для I в смесях II с 5,00, 9,48, 21,1 и 34,8%  $H_2O$ . Максим. значение  $H_- = 20$  (в р-ре с 5 мол.%  $H_2O$ ). Основность 0,01 M р-ра I в смеси II с 5%  $H_2O$  в  $10^6$  раз превосходит основность такого же р-ра в чистой  $H_2O$ . Наклон прямых  $H_-$  —  $-\lg C(OH^-)$  ( $C(OH^-)$  — конц-ия ионов  $OH^-$ ) в сме-

сях с 21,1 и 34,8%  $H_2O$  равен I; с уменьшением содержания  $H_2O$  наклон резко возрастает, что можно объяснить сильной гидратацией ионов  $OH^-$ . А. Шейнш

56708. Линейные соотношения для свободной энергии в рядах стероидов. Основность аминокхолестанов Bird C. W., Cookson R. C. Linear free-energy relations in the steroid series. Basic strengths of aminocholistanes. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2343—2348 (англ.).—Восстановлением оксидов соответствующих холестеролов получены 2а-, 2β-, 3а-, 3β-, 6а-, 6β-, 7а- и 7β-аминохолестаны и 2а-, 2β-, 3а-, 3β-, 6а-, 6β-, 7а- и 7β-диметиламинохолестаны, а также 3а- и 3β-диметиламинохолест-5-ены и 3а- и 3β-диметиламинокопростаны. Электрохим. методом определены показатели констант ионизации ( $pK_a$ ) этих в-в как оснований, равные (для в-в в указанном выше порядке) 9,25; 8,99; 9,42; 8,30; 8,99; 8,38; 8,21; 8,55; 8,38; 8,09; 8,32; 8,55; 8,10; 7,56; 7,46; 6,69; 8,53; 8,18; 8,36; 8,40. Погрешность определений всюду  $\pm 0,03$ . Значения  $pK_a$  сопоставлены с константами скорости (K) окисления, соответствующего данному аминокхолестану спирта хромовой к-той. Зависимость  $pK_a - \lg K$  для экваториальных конформаций 2β- и 6β-, в которых аминогруппа находится в положении, противоположном 10-метильной группе, ложатся на третью прямую, также параллельную первой, но еще более удаленную от нее. Аномально низкое значение  $pK_a$  для 7β-диметиламинохолестана объясняется специфич. влиянием 15-метилового группы. А. Шейнш

56709. Установление нового стандарта для определения рН. I. Фосфатные буферные растворы. Maron y G. Etablissement d'une nouvelle echelle standard de pH. I. Tampons aux phosphates. «Electrochim. Acta», 1960, 2, № 4, 326—336 (франц.; рез. англ., нем.).—Авторы предлагают новые фосфатные буферные р-ры, состоящие из эквимольных смесей  $KH_2PO_4$  и  $K_2HPO_4$  конц-ий от 0,01 до 0,1 M и с добавками KCl конц-ии от 0,05 до 1,0 M. рН р-ров от 6,5 до 7,0. Эти р-ры можно использовать для стандартизации промышленных рН-метров и калибровки  $Hg_2Cl_2$ -электродов. Л. Б.

56710. Взаимодействие щелочных растворов вольфраматов с хлористоводородной кислотой. Саппон P. The reaction of alkali tungstate solutions with hydrochloric acid. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3—4, 269—274 (англ.).—Взаимодействие водн. р-ров  $Na_2WO_4$  (0,01—0,2 моль/л) с HCl исследовалось методами потенциометрич. и кондуктометрич. титрования и в УФ-спектрах поглощения; техника измерений описана ранее (РЖХим, 1959, № 22, 78120). Изломы на кривых потенциометрич. и кондуктометрич. титрования наблюдаются при конц-иях HCl, соответствующих образованию неустойчивых ионов «паравольфрамовой» к-ты (отношение  $[HCl]:[WO_4^{2-}] \approx 1,14$ ) и устойчивых ионов «метавольфрамовой» к-ты (отношение  $[HCl]:[WO_4^{2-}] = 1,50$ ). Форма кривой потенциометрич. титрования зависит от скорости титрования; еще более резко меняются во времени спектры поглощения р-ров вольфрамовой к-ты, причем степень этих изменений зависит от конц-ии р-ра. Автор объясняет эти изменения образованием неустойчивых комплексов, промежуточных по составу между «орто-» и «метавольфраматыми». В. Рабинович

56711. Жидкий хлористый водород как ионизирующий растворитель. Часть I. Электропроводность материалов. Часть II. Реакции нейтрализации в растворе и применения в препаративных целях. Waddington T. C., Klanberg F. Liquid hydrogen chloride as an ionizing solvent. Part I. Conductivities of materials. Part II. Neutralization reactions in the solution and applications in preparative work. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2329—2332; 2332—2338 (англ.).—I. При  $t =$

—96° опре-  
в безводн-  
таблице. I  
исследова-  
а) хороши  
( $C_6H_5$ ) $CCl_3$   
= 0,005—0  
в) хороши  
AlCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>  
< 0,005; Si  
GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>  
мо не изм-  
II. Равни-  
дело ур-н  
ном HCl  
Cl<sup>-</sup>, кото-  
таким обр-  
Соответств-  
ионов Cl<sup>-</sup>  
ряда р-ции  
изученные  
вания (PC  
ния средн-  
слабые к-  
и неалект-  
AlCl<sub>3</sub>, B(Cl<sub>3</sub>)  
те р-ции  
(CH<sub>3</sub>)  
PH<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>, P  
56712.  
ическими  
B. C. The  
lary mixt-  
1960, Apr.  
кой N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
определен-  
ные донос-  
ний ангид-  
термах в  
лишь небе-  
го р-рите-  
вязности I  
зации вяз-  
ность вяз-  
линейна,  
няется от  
лени ассо-  
р-рителем  
= 0,0443/г  
также ли-  
положени-  
ств дела  
N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и р-  
56713.  
ни расств-  
I. Квар-  
Best  
keiten. «C  
№ 1, 194-  
основан  
ся равнов-  
р-р извест-  
стояния я  
стенной  
градента  
сано эксп-  
ляется бы-  
макро-и  
можно не-  
56714.  
ряющее д-  
растворю-  
Masayo  
Pharmac.

—66° определена мол. электропроводность  $\Lambda_m$  ряда в-в в безводн. жидком HCl; результаты представлены в таблице. По растворимости и  $\Lambda_m$  (в см<sup>2</sup>·ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) исследованные в-ва делятся на следующие группы: а) хорошо растворимы,  $\Lambda_m = 5-50$ : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCl, PCl<sub>5</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl, пиридин; б) хорошо растворимы,  $\Lambda_m = 0,005-0,5$ : (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCl, POCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCl, SbF<sub>5</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl; в) хорошо растворимы,  $\Lambda_m < 0,005$ : NOCl, SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; г) слабо растворимы,  $\Lambda_m < 0,005$ : SbCl<sub>5</sub>, PH<sub>3</sub>Cl, PH<sub>3</sub>J, JCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O; д) нерастворимы: GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, PbCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>. Слабо растворяется, но не изменяет электропроводности р-рителя SiCl<sub>4</sub>.

II. Равновесие ионизации HCl может быть представлено ур-нием  $3HCl \rightleftharpoons H_2Cl^+ + HCl_2^-$ . В р-рах в жидком HCl основания определяются как доноры ионов Cl<sup>-</sup>, которые немедленно переходят в ионы HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и таким образом повышают конц-ию анионов р-рителя. Соответственно к-ты определяются как акцепторы ионов Cl<sup>-</sup>. Проведено кондуктометрич. исследование ряда р-тий нейтр-ции в HCl, на основании которого изученные в-ва могут быть разбиты на сильные основания (PCl<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl, пиридин), основания средней силы ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCl, CH<sub>3</sub>COCl, POCl<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>), слабые к-ты (SbF<sub>5</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl) и слабо ионизуемые в-ва и неэлектролиты (NOCl, SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). Выделены образующиеся в результате р-ции нейтр-ции новые координационные соединения: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>Cl, PCl<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>Cl, PCl<sub>4</sub>BF<sub>3</sub>Cl, PH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>Cl, PH<sub>3</sub>BCl<sub>4</sub>, POCl<sub>3</sub>·BF<sub>3</sub>.

В. Рабинович  
56712. Вязкость жидкой N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ее смесей с органическими растворителями. Addison C. C., Smith B. C. The viscosity of dinitrogen tetroxide and its binary mixtures with organic solvents. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1783—1788 (англ.).—Вязкости чистой жидкой N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ее смесей с шестью органич. р-рителями определены в интервале т-р от -20 до +20°. «Ониевые» доноры диэтилнитрозоамин, этилацетат и уксусный ангидрид имеют значительные максимумы на изотермах вязкость—состав, «л-донор» — толуол дает лишь небольшой максимум, а изотерма для «инертного» р-рителя CCl<sub>4</sub> возгнута к оси абсцисс. Зависимость вязкости N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> от т-ры  $\lg \eta = 400/T - 1,742$ , энергия активации вязкого потока для N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1830 кал/моль. Зависимость вязкости N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> от т-ры в циклогексане и CCl<sub>4</sub> линейна, в остальных р-рителях значительно отклоняется от линейной, что указывает на увеличение степенной ассоциации с уменьшением т-ры в донорных р-рителях. Мол. объем N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> подчиняется ур-нию  $V = 0,0443/\eta + 0,5855$ . Изменение объема при смешении также линейно связано с 1/η во всех р-рителях. Из положения экстремумов на изотермах вязкость—состав делается вывод о соотношении числа молекул N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и р-рителя в ассоциатах.

Ю. Ершов  
56713. Применение метода Тенлера для определения растворимости твердых веществ в жидкостях. Mýl J., Kvapil J. Anwendung der Methode nach Toepler zur Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 104—198 (нем.; рез. русск.).—Описанный метод основан на определении т-ры, при которой достигается равновесное состояние в системе твердое в-во — р-р известного состава. Критерием равновесного состояния является оптич. однородность р-ра в непосредственной близости с кристаллом (т. е. в отсутствие градиента конц-ии) при помощи метода Тенлера. Описание эксперим. устройство. Предложенный метод является быстрым, точным и пригодным для всех в-в, макро- и микрокристаллич. или аморфных, которые можно перевести в компактное состояние.

И. Ф.  
56714. Изучение растворяющих агентов. I. Растворяющее действие амидов кислот. II. III. IV. Механизм растворяющего действия амидов кислот. Samejima Masayoshi. «Якутаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1960, 80, № 1, 86—91; 92—95, 95—

98; 99—102 (японск.; рез. англ.).—I. Изучено растворяющее действие амидов к-т конц-ий 0,40 М по отношению к 17 соединениям, содержащим гидроксильные, amino- и карбонильные группы. В качестве р-рителей применялись соединения, расположенные по силе в следующий ряд: изоникотинамид (I) — никотинамид (II) >> циацетамид (III) >> ацетамид (IV) — мочевины (V). Показано, что растворимость изучаемых в-в увеличивается пропорционально конц-ии р-рителей.

II. Изучен механизм растворяющего действия I, II, III, IV, V путем измерения показателя преломления водн. р-ров. Показано, что I, II, III, IV и V образуют комплексы с фенолом, бензиловым спиртом, n-толуидном с мол. отношением 1:1.

III. Измерением коэф. распределения К подтверждено образование комплексов растворенных в-в с амидами к-т в водн. и спирт. р-рах. Изучено распределение II и салициламида (VI) в системе бензол — вода и показано, что II присутствует только в водн. фазе и не переходит в бензольную фазу, тогда как коэф. распределения VI между бензольной и водн. фазами при 25° равен 1,265. Кажущийся коэф. распределения в р-рах, содержащих одновременно II и IV, показывает, что кол-во IV в бензольной фазе постоянно, тогда как его кол-во в водн. фазе возрастает пропорционально кол-ву II. На основании коэф. распределения рассчитаны константы равновесия р-ции комплексобразования.

IV. Определены константы равновесия между растворенными в-вами и II и VI при 10, 25 и 30°. Найдено, что энергия образования комплексов равна 1500—5000 кал/моль.

Из резюме автора  
56715. Растворимость сульфата свинца в смешанном растворителе глицерин-вода. Miyamoto Hiroshi, Uchima Noriaki, Koizumi Ei, «Ибараки дайгаку буни гакубу кнэ (сидзан какаку), Bull. Fac. Liberal Arts Ibaraki Univ. (Natur. Sci.)», 1959, № 10, 61—66 (японск.; рез. англ.).—Колориметрическим методом изучена растворимость (Pp) PbSO<sub>4</sub> в смесях глицерин-вода и показано, что при 20, 25 и 30° Pp равна (142,10—33,78) · 10<sup>-6</sup>; (148,10—44,52) · 10<sup>-6</sup> и (154,40—55,96) · 10<sup>-6</sup> соответственно. Конц-ия глицерина изменялась от 0 до 90,713%. Приводятся ур-ние для расчета Pp. Логарифм растворимости приблизительно обратно пропорционален диэлектрич. постоянной ε р-рителя, когда эти значения высоки. Соотношение не соблюдается при низких ε. Рассчитан радиус сольватации PbSO<sub>4</sub>, равный 7—20 Å.

Резюме авторов  
56716. Влияние основного компонента кристаллизации на растворимость нафталина в маслах из высокотемпературной угольной смолы. Szczepanik Ryszard, Czarnota Irena. Wpływ głównego składnika krystalizacji na rozpuszczalność naftalenu w olejach ze smoly węglowej wysokotemperaturowej. «Chem. stosow.», 1960, 4, № 1, 53—80 (польск.; рез. англ.).—Проведен обзор исследования растворимости нафталина (I) в различных угольных маслах. Эксперим. кривые р-римости I сравнивались с теоретич. кривыми, рассчитанными по ур-нию Шредера — Лешателье. Во всех исследованных маслах (фенол-крезоловая, нафталиновая, монометилнафталин-хинолиновая, аденатен-дифениловая, антраценовая фракции) при достаточной большой конц-ии I последний образовывал первичные кристаллы. Не удалось обнаружить простой зависимости между р-римостью I в смолах и их средн. мол. весом.

Б. Каплан  
56717. Коэффициент самодиффузии иона натрия в расплаве силиката натрия. Малкин В. И., Могутнов Б. М. «Изв. АН СССР. Отд. техн. и. Металлургия и топливо», 1960, № 2, 37—41.—С помощью радиоактивного изотопа Na<sup>24</sup> в интервале т-р ~650—1250° измерены коэф. самодиффузии Na<sup>+</sup> в расплаве Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub>. Результаты измерений приведены в форме таблиц. Сравнение полученных значений коэф. самодиффузии



с рассчитанными из данных по электропроводности (при 1200°) показали наличие довольно хорошего соответствия.

А. Никеров  
5Б718. Коэффициенты межионного трения в расплавленных солях. Laity Richard W. Interionic friction coefficients in molten salts. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 79, № 11, 997—1022 (англ.).—Коэффициенты межионного трения для воды и некоторых хлоридов, бромидов и нитратов вычислены из известных данных по диффузии, электропроводности и плотности. Разбирается зависимость величин этих коэф. от термодинамич. потенциала, т-ры и давления. Влияние т-ры на коэф. трения как между катионами и анионами, так и между ионами одного типа описывается простой экспоненциальной зависимостью. Отрицательные коэф. трения между ионами одного типа являются признаками наличия ассоциации между противоположно заряженными частицами в чистых бинарных солях (напр., в расплаве  $ZnBr_2$ ). Для полностью диссоциированных солей рассматривается влияние заряда, размера, формы и массы ионов. В системе  $AgNO_3-NaNO_3$  в противоположность системе  $LiCl-KCl$ , зависимость коэф. трения между катионами и анионами от конц-ий близка к идеальной.

Н. Рябцев  
См. также: Растворимость 5Б429, 5Б524, 5Л297. Термодинамика р-ров 5Б479, 5Б484, 5Б487. Термохимия р-ров 5Б486. Диффузия 5Б466. Дипольные моменты 5Б190—5Б192. Структура р-ров 5Б102, 5Б103, 5Б110, 5Б114—5Б118, 5Б120, 5Б122, 5Б123, 5Б126, 5Б130—5Б132, 5Б146, 5Б147, 5Б165, 5Б176, 5Б181, 5Б280, 5Б532. Электропроводность р-ров 5Б527. Сольволлиз 5Б566, 5Б568—5Б571, 5Б611. Твердые р-ры 5Б510

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы О. А. Есин, В. В. Лосев

5Б719. Электропроводность простых расплавленных электролитов. Bockris J. O. M., Crook E. H., Bloom H., Richards N. E. The electric conductance of simple molten electrolytes. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A255, № 1283, 558—578 (англ.).—Измерена электропроводность расплавленных солей: хлоридов, бромидов и йодидов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и Hg в интервале т-р от точки плавления соли до 1400° и вычислены их эквивалентные электропроводности  $\lambda$ . Зависимость  $[g\lambda, (1/T)]$  для галогенидов элементов второй главной группы периодической системы прямолинейна, следовательно, энергия активации электропроводности не зависит от т-ры (за исключением  $BeCl_2$  и галогенидов Zn). Для всех изученных галогенидов  $\lambda$  линейно зависит от приведенной т-ры. На основе представления, что расплав состоит из отдельных ионов как независимых линейных гармонич. осцилляторов, среди которых имеются пустоты, общий объем которых равен изменению объемов соли при плавлении (пустотная модель расплава), выведено ур-ние для расчета  $\lambda$  на основе заряда ионов, их радиусов, расстояния между ионами, т-ры, энергии пустотообразования и некоторых других энергетич. параметров. Совпадение вычисленной  $\lambda$  с экспериментальной для галогенидов щел. металлов авторы считают удовлетворительным. Для галогенидов элементов второй главной группы среднее отклонение теоретич.  $\lambda$  от экспериментальной составляет 60%; резкие отклонения наблюдаются для  $CdBr_2$ ,  $CdJ_2$ , галогенидов Zn и Hg.

Б. Марков  
5Б720. Влияние механических деформаций на электродный потенциал меди. Волчкова Л. М., Плещинский В. Д., Красильщиков А. И. В сб. «Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряж. состоянии». М., Машиз, 1960, 321—328.—См. РЖХим, 1960, № 21, 84047.

5Б721. Замечание по поводу статьи Каменского «Природа электрического потенциала на свободной поверхности водных растворов». Frumkin A. N. Note on B. Kamiński's paper «The nature of the electric potential at the free surface of aqueous solutions» («Electrochim. acta», 1960, 2, № 4, 351—354 (англ.; рец. франц., нем.).—Предположение Каменского о том, что разность потенциалов на границе вода—воздух имеет величину порядка 1 в (РЖХим, 1960, № 12, 46387), ошибочно, так как оно приводит к невозможным значениям хим. энергий гидратации одновалентных ионов.

Н. Поляновская  
5Б722. Об аддитивности поверхностного потенциала компонентов растворов. Janikow J. On the additivity of the free surface potential of the constituents in solutions. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 4, 185—188 (англ.; рец. русск.).—В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, № 2, 3987), методом стекания измерялся поверхностный потенциал (ПП) на свободной поверхности р-ров  $KCl + HCl$  различных конц-ий (0,001—2 н.  $KCl$ , 0,05—0,8 н.  $HCl$ ) и 0,001 М р-ров аэрозоля S в  $KCl + HCl$  (0,001—0,1 М  $KCl$ , pH 0,5—5). ПП сдвигается в отрицательную сторону с увеличением кислотности при постоянной конц-ии  $KCl$ , а также с одновременным увеличением конц-ий  $KCl$  и  $HCl$ . Величина ПП является суммой ПП для чистых р-ров  $KCl$  и  $HCl$  соответствующих конц-ий. Аддитивность наблюдается также для р-ров аэрозоля S в  $KCl + HCl$ .

Н. Поляновская  
5Б723. Экспериментальное и теоретическое изучение статического электричества в горючих жидкостях. Rogers D. T., Schlukser C. R. S. Studi tecnici e teorici sulla elettricità statica nei combustibili liquidi. «Riv. combust.», 1960, 14, № 4, 291—323 (итал.; рец. англ., франц., нем.).—В жидкях углеводородах (УВ) при их движении относительно второй (твердой, жидкой или газообразной) фазы возникают электростатич. заряды (ЭЗ), находящиеся в объеме жидкости или на капельках УВ. Понижение ЭЗ, находящегося в объеме жидкости, может быть произведено методами: 1) релаксации, 2) нейтрализации с помощью электродов, 3) прибавления в-в, повышающих электропроводность и 4) ионизирующего излучения. Обсуждены методы вычисления электростатич. потенциала на поверхности жидких УВ.

Н. Поляновская  
5Б724. Исследование смачивания ртутью платины и ее сплавов. Овчинников И. К., Кадкин В. А., Цапкин А. А. «Изв. вып. учеб. заведений». Горьк. ж., 1960, № 1, 144—148.—С целью изучения смачивания Pt и ее сплавов ртутью исследована зависимость краевого угла между Hg-каплей и катодом из техн. Pt или ее сплавов с Fe (5, 10, 20%), Cu (5, 10, 20%) и Ni (2,5, 5, 10%) в 0,25, 0,5 и 1%-ных р-рах  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $NaCl$ , а также в р-рах  $CuSO_4$  и  $NaOH$  при катодной плотности тока  $i$  0,5—10  $мА/см^2$ . Смачивание не наблюдается в р-рах  $CuSO_4$ , а в остальных электролитах начинается при  $i \approx 1$   $мА/см^2$  и практически не зависит от их конц-ий и природы аниона. Влияние Fe, Cu и Ni незначительно. Наличие пленки окиси Cu на сплаве Cu, покрывающем Pt при катодной поляризации в р-рах  $CuSO_4$ , рассматривается авторами как эксперим. доказательство существования оксидной пленки на Pt.

А. Чемоданов  
5Б725. Стационарные состояния распределения электрохимических систем и их устойчивость. Смита В. П., Чизмаджев Ю. А. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 633—636.—Исцется распределение потенциала  $\phi$  в однородной распределенной системе, моделью которой служит тонкая трубка длиной 2л, наполненная электролитом, на стенках которой изот. электродим. р-ция  $j(\phi)$  (РЖХим, 1960, № 4, 12766). При заданном на конце трубки постоянном  $\phi$  поставлено решение, справедливое для произвольной  $j(\phi) > 0$ . Доказано, что решение существует при любом

Наличие падающей ветви на поляризационной характеристике приводит к скачкообразному перераспределению  $\phi$  при переходе  $I$  через критич. значение. При этом  $\phi$  остается монотонной непрерывной функцией координаты. Показано, что найденные стационарные распределения  $\phi$  устойчивы, если  $j(\phi) > 0$  при  $\phi > 0$ . Все известные электрохим. системы удовлетворяют последнему условию. В случае заданного на концах трубки тока состояние на падающей ветви неустойчиво. Однако наличие восходящих ветвей приводит к неоднозначности распределения  $\phi$  при заданном токе. Рассмотрение заданной на концах трубки связи между током и напряжением подтверждает наличие глубокой аналогии с эквипотенциальными системами. В разобранных случаях фактор распределенности не приводит к появлению автоколебательных решений.

Ю. Чизмаджев  
56726. Теория моделирования электрических полей в электролитах. Гнус и Н. П. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1563—1570 (рез. англ.).—Исследуется вопрос о подобии электрич. полей в электролитах. Предполагается, что протекание тока описывается ур-нием Лапласа, а роль краевого условия на электродах играет поляризационная кривая  $\eta = f(D_n) + a$ , где  $\eta$  — перенапряжение,  $D_n$  — плотность тока,  $a$  — постоянная. В результате преобразования ур-ния и граничных условий к безразмерным переменным оказывается, что для того, чтобы два электролита, находящиеся в геометрически подобных электролизерах, имели подобные электрич. поля, необходимо и достаточно, чтобы функции, выражающие связь между значениями безразмерных поляризаций, и  $D_n$  были одинаковы или отличались на постоянную. В предположении линейной зависимости между  $\eta$  и  $D_n$  получены критериальные ур-ния, из которых следует, что равномерность распределения тока на электродах зависит не только от геометрии, но и от отношения поляризуемости электрода к уд. сопротивлению р-ра.

Ю. Чизмаджев  
56727. Фарадеевское выпрямление с наложением заданного переменного потенциала. Приложение к кинетике быстрых электродных процессов. Matsuda Hiroaki, Delahay Paul. Faradaic rectification with control of alternating potential variations-application to electrode kinetics for fast processes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1547—1550 (англ.).—Дальнейшее развитие теории метода фарадеевского выпрямления для изучения электродных процессов (РЖХим, 1958, № 15, 50134; 1959, № 2, 4006) для случая наложения заданного переменного потенциала синуoidalной формы с учетом влияния строения двойного электрич. слоя.

А. Гохштейн  
56728. Строение двойного слоя и релаксационные методы изучения быстрых электродных процессов. I. Духимпульсный гальваностатический метод. II. Измерение фарадеевского импеданса. Double layer structure and relaxation methods for fast electrode processes. I. Matsuda Hiroaki, Delahay Paul. The double pulse galvanostatic method. II. Matsuda Hiroaki. Faradaic impedance measurements. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 3, 332—336; 339—341 (англ.).—I. Проведен детальный математич. анализ двухимпульсного гальваностатич. метода (РЖХим, 1957, № 20, 65789; 1959, № 3, 8040; 1960, № 22, 87856) изучения очень быстрых электродных р-ций с учетом строения двойного электрич. слоя (ДЭС) и в предположении отсутствия специфич. адсорбции. В случае сильного отталкивания и особенно притяжения разряжающихся частиц в ДЭС измеренная величина коэф. переноса может быть сильно искажена. Обсуждаются причины получения некоторых авторами аномально больших коэф. переноса. II. Выведены ур-ния для расчета элементов эквивалентной цепи фарадеевского импеданса, плотности тока обмена  $i_0$ , коэф. переноса  $\alpha$  и  $\lg \Phi$  ( $\Phi$  — угол сдвига фаз) в предположении отсутствия специфич. адсорб-

ции на электроде и с учетом строения ДЭС для очень быстрых электродных р-ций. Зависимость поляризационного сопротивления и  $1/\omega C_s$  (где  $C_s$  — емкость,  $\omega$  — круговая частота) от  $\omega^{-1/2}$  выражается двумя параллельными линиями.  $i_0$  и  $\alpha$  отличаются от таковых, полученных без учета строения ДЭС. Г. Тедорадзе

56729. Полная фарадеевская проводимость электрохимических процессов. I. Аппаратура для измерения сдвига фаз. II. Экспериментальная проверка теоретических уравнений. The faradaic admittance of electrochemical processes. I. Bauer Henry H., Elving Philip J. Apparatus suitable for phase angle measurement. II. Bauer Henry H., Smith David L., Elving Philip J. Experimental test of the theoretical equations. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2091—2094; 2094—2098 (англ.).—I. Предложен усовершенствованный способ изучения кинетики электрохим. р-ций на капельном Hg-электроде с помощью переменного тока, позволяющий наряду с определением сопротивления и емкости электрода в переменном токе измерять сдвиг фаз.

II. На примере системы Cd(Hg) —  $Cd^{2+}$  осуществлена эксперим. проверка справедливости двух предложенных ранее ур-ний для сдвига фаз ( $\phi$ ) между силой тока окислительно-восстановительной электродной р-ции и потенциалом электрода при наложении переменного тока с частотой  $\omega$ :  $ctg \phi = 1 + (1/K) \sqrt{\omega D/2}$  (Randles J. E. B. «Disc. Faraday Soc.», 1947, 1, 11) и  $ctg \phi = 1 - (1/K) \sqrt{\omega D/2}$  (РЖХим, 1957, № 11, 37304; 1958, № 16, 53602); в этих ур-ниях  $K$  — константа скорости р-ции а  $D$  — средний коэф. диффузии окисленной и восстановленной форм. Установлено, что каждое из указанных ур-ний удовлетворительно выполняется при заданных условиях (постоянная конц-я реагирующих в-в и фона) в узком интервале  $\omega$ . С другой стороны, ни одно из ур-ний не является универсальным и рассчитанные с их помощью значения  $K$  ошибочны, что связано с неточностью допущений, сделанных при их выводе.

А. Шейнин  
56730. Влияние анионов на перенос электронов при реакции обмена между висмутом и ионами трехвалентного висмута. Moussa A. A., Sammour H. M. Reactivity of anions towards electron transfer in the bismuth  $\rightleftharpoons$  trivalent bismuth exchange reaction. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2151—2157 (англ.).—Методом полярографии с одновременным наложением переменного тока (РЖХим, 1958, № 20, 66953) изучалось влияние природы анионов на константу скорости к р-ции  $Bi \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3e$  при электровосстановлении  $Bi^{3+}$  ( $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  н. на капельном Hg-электроде из 1 М р-ров  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Определялись псевдо-емкость и суммарное поляризационное сопротивление при частотах 1000—4000  $\mu$  и при различных потенциалах. Для 1 М р-ров  $HClO_4$  и  $HCl$  значения  $k$  составляют соответственно  $3.8 \cdot 10^{-4}$  и  $1.2$  см сек $^{-1}$  в хорошем согласии с литературными данными; для 1 М р-ров  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$   $k$  равно соответственно  $3.7 \cdot 10^{-3}$  и  $1.8 \cdot 10^{-3}$  см сек $^{-1}$ . В смешанных р-рах  $HClO_4$  +  $HNO_3$  с ионной силой, равной 1 М,  $k$  заметно возрастает с увеличением конц-и  $HNO_3$ . Причины ускоряющего действия анионов, которое растет в ряду  $ClO_4^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < Cl^-$ , обсуждаются с точки зрения возможного образования анионных мостиков, облегчающих процесс переноса электронов.

В. Лосев  
56731. Выделение радиоактивных изотопов на ртутном катоде. I. Изучение электрохимического поведения европия. II. Изучение возможности выделения редкоземельных элементов, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния. III. Изучение выделения церия. Шведов В. П., Фу И-бей, «Радиохимия», 1960, 2, № 1, 57—64; № 2, 231—233; 234—238.—I. С применением радиоактивных изотопов  $Eu^{152-154}$  и  $Cs^{137}$  изучено влияние условий электролиза на выделение

Eu на Hg-катоде из р-ра ацетата Eu(3+) в присутствии комплексообразователя цитрата при перемешивании. В отсутствие карбонатов щел. металлов амальгама Eu почти не образуется. Амальгама образуется при добавлении карбонатов Li, K, Cs и Na. Предполагается, что при электролизе вначале возникает амальгама щел. металла, который затем вытесняется из амальгамы европием. Это предположение подтверждается, по мнению авторов, опытом, в котором Cs выделялся на Hg в отсутствие и в присутствии Eu(3+) в р-ре: в последнем случае выделение Cs было менее полным. При pH 4.23 амальгама Eu не образуется; с ростом pH выход Eu возрастает, а при pH >10 вновь снижается. Выход практически не зависит от конц-ии Eu(3+) в р-ре, но несколько зависит от конц-ии цитрат-ионов. Вместо лимонной к-ты в качестве комплексообразователя при выделении Eu можно использовать янтарную и винную к-ты и комплексон III.

С. Жданов

II. С применением радиоактивных индикаторов изучено выделение La, Ce, Nd, Pm, Eu, Y, Er, Yb, Lu на Hg-катоде с образованием амальгам Li, K, Cs и Na. Рассмотрено влияние природы щел. металла амальгамы на выход редкоземельных элементов. Наиболее полно выделялись Eu и Yb, наименьшие выходы наблюдались для Er и Lu.

III. Изучено выделение Ce на Hg-катоде в зависимости от конц-ии  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , цитрата и  $\text{Ce}(3+)$  от pH р-ра, объема р-ра и Hg, плотности тока  $i$  и т-ры. Найдены оптимальные условия для выделения Ce: конц-ия  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $3.5 \cdot 10^{-2}$  M, соотношение конц-ий  $\text{Ce}^{3+}$  и цитрата 1:4, pH 7. Объемы: Hg 13 мл, р-ра 10 мл, т-ра р-ра 30°,  $i$  7 мА/см<sup>2</sup>. При этих условиях в течение 70 мин. выделяется 99,0% Ce.

О. Сарветников

55732. Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов. Сообщ. I. Манвелян М. Г., Еганян А. Г. «Айканан ССР Гитутюннери Академиян тегекагир. Кимикакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2—3, 81—90 (рез. арм.).—Методом поляризационных кривых определены напряжения разложения р-ров, применяемых для электролитич. получения Ga ( $0,003$  M  $\text{GaCl}_3$  +  $+ 0,08$  н. HCl;  $0,01$  M  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  +  $2,5$  н. NaOH; щел. алюминатные р-ры с различными отношениями GaAl) с использованием W-, Pt- и Fe-катодов при 13—29° и 75—80°. Определены потенциалы и плотности тока  $i$  выделения металлич. Ga из этих р-ров на различных электродах. Для кислых р-ров наибольший выход Ga по току наблюдается на Fe-катоде при 75—80°. Выход падает с понижением  $i$  и т-ры. Из алюминатных р-ров Ga начинает выделяться при  $i$   $0,023$  а/см<sup>2</sup> и потенциалы 0,889 в.

Б. Марков

55733. Катодная поляризация при осаждении галлия из галлатных растворов. Сообщ. II. Манвелян М. Г., Еганян А. Г. «Айканан ССР Гитутюннери Академиян тегекагир. Кимикакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2—3, 91—99 (рез. арм.).—Измерено перенапряжение  $\eta$  при выделении Ga из щел. галлатных р-ров на W, Pt, Ni и железе Армо при 7, 12, 18 и 25°. График ( $\eta$ , lg  $i$ ) состоит из двух прямолинейных участков, отвечающих процессам  $\text{Ga}(3+) + 3e \rightarrow \text{Ga}$  и  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ . Из зависимости между lg  $i$  и  $(1/T)$  (при постоянном потенциале) найдены эффективные энергии активации  $A$  электроодного процесса. Изменение  $A$  с поляризацией объяснено тем, что в различных интервалах  $i$  лимитирующей стадией процесса является либо замедленный разряд ионов, либо стадия диффузии.

Б. Марков

55734. Изучение катодной поляризации в свинцовых пиррофосфатных растворах. Кудра О. К., Гудович Н. В. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1616—1621 (рез. англ.).—Изучен катодный процесс в свинцовых пиррофосфатных р-рах при 20—90°. Показано, что на поляризационных кривых ( $\phi$ ,  $i$ ) при определенном  $\phi$

происходит резкое уменьшение тока, которое авторы связывают с десорбцией комплексных анионов  $\text{Pb}(2+)$ . Последующее возрастание  $i$  при дальнейшем росте  $\phi$  объясняется, по мнению авторов, разрядом простых ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и новым процессом — выделением  $\text{H}_2$ . Отмечается отсутствие строго линейной зависимости между lg  $i$  и  $(1/T)$ : при повышении конц-ии электролита появляются два четко выраженных прямолинейных участка, свидетельствующих о смене механизма разряда ионов Pb. При низких  $\phi$  значение энергии активации свидетельствует о хим. поляризации, а при высоких  $\phi$  — о концентрационной поляризации.

З. Соловьев

55735. Катодная поляризация свинца и структура свинцовых осадков. Хан О. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1347—1354.—Изучена катодная поляризация (КП) при осаждении Pb из азотнокислого электролита, влияние поверхностноактивных в-в (ПАВ) на КП и структуру осадка. В р-рах  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (30—100 г/л Pb) КП очень низка; судя по значению эффективной энергии активации, определенной методом снятия температурной зависимости силы тока при постоянном перенапряжении, КП является концентрационной. С увеличением конц-ии  $\text{HNO}_3$  КП увеличивается и улучшается качество осадков Pb, но при продолжительном электролизе на электроде образуются дендриты. КП возрастает при введении в электролит р-ра ПАВ, особенно  $\beta$ -нафтола, однако удовлетворительные по структуре осадки Pb получают лишь при совместном действии добавок клея, резорцина и  $\beta$ -нафтола (или  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола). Эта комбинация добавок ПАВ оказывает наибольшее тормозящее действие.

З. Соловьев

55736. К механизму влияния меди на осаждение золота из цианистых растворов. Алкацев М. И. «Изв. вып. учеб. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 3, 74—77.—Изучено тормозящее влияние ионов  $\text{Cu}(2+)$  на процесс выделения Au из цианистых р-ров электролизом (РЖХим, 1959, № 1, 1928) или цементацией Zn-пылью. На основе полученных эксперим. данных с учетом аналогии между электролизом и цементацией развиты представления, согласно которым комплексные анионы  $\text{Cu}(2+)$  концентрируются в двойной обложке двойного электрич. слоя катодных участков зерен Zn-пыли и, препятствуя доступу к ним комплексных анионов  $\text{Au}(+)$ , тормозят процесс цементации. Показано, что увеличение конц-ии свободного  $\text{KCN}$  приводит к росту отрицательного заряда комплексных анионов  $\text{Cu}(2+)$  и уменьшает их конц-ию в двойном слое, благодаря чему скорость цементации увеличивается. Сделан вывод, что в р-рах, направляемых на осаждение Au Zn-пылью, конц-ия свободного  $\text{KCN}$  должна превышать конц-ию  $\text{Cu}(2+)$  не менее чем в 3 раза.

А. Шейн

55737. Применение метода радиоактивных индикаторов при изучении условий образования электролитического сплава титан — кобальт. Кочергин С. М., Победимский Г. Р. «Изв. вып. учеб. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 457—460.—Описанным ранее методом (РЖХим, 1958, № 22, 7318; 1959, № 6, 20104) изучены условия образования электролитич. сплава Co—Ti из борфторводородистого электролита с применением радиоактивного изотопа  $\text{Co}^{60}$ . Электролит готовился из свежесожденной гидроксидной Ti ( $4\text{--}40$  г/л Ti) и  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $4\text{--}40$  г/л Co) с добавками  $\text{NH}_4\text{F}$  и столового клея. Содержание в сплаве определялось по активности осадка. При содержании Ti в сплаве до 10% получают плотные равномерные осадки с металлич. блеском, а при большем содержании Ti — рыхлые, с дендритами. Равномерность распределения Co в сплаве улучшается с увеличением плотности тока и повышением т-ры.

55738. Связь между катодной поляризацией и кристаллической структурой гальванического сплава



лезо — кобальт. Ротинян А. Л., Молоткова Е. Н., Данилович О. М. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия», 1960, № 4, 49—51. — Рентгеноструктурным методом изучена кристаллич. структура электролитич. сплава Fe—Co и результаты сопоставления с изменением катодной поляризации  $\Delta\phi$  при разряде ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  при осаждении сплава Co—Fe по сравнению с раздельным выделением Co и Fe. Полученные из сульфатных р-ров осадки сплава Fe—Co представляют собой твердые р-ры во всем интервале составов. Сопоставление структурных данных с величиной  $\Delta\phi$  показало, что разряд ионов  $\text{Co}^{2+}$  на сплаве с малым содержанием Fe происходит практически без сверхполяризации ( $\Delta\phi = 0$ ), а на сплаве с большим содержанием Fe появляется сверхполяризация, причем  $\Delta\phi$  плавно увеличивается с ростом содержания Fe в сплаве. При разряде ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на Co-решетке наблюдается наибольшая деполяризация, которая уменьшается с ростом содержания Fe в сплаве. Высказывается мнение, что изменение  $\Delta\phi$  при разряде ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  на сплаве связано не только с типом кристаллич. решетки, но и с зависимостью энергии активации разряда компонентов от состава сплава (РЖХим, 1960, № 14, 56379). З. Соловьева

56739. Химически осажденные слои NiCo в качестве высокоскоростных элементов памяти. Heritage R. J., Walker M. T., Mrs. Chemically deposited NiCo layers as high-speed storage elements. «J. Electron. and Control», 1959 (1960), 7, № 6, 542—552 (англ.). — Изучена возможность применения химически осажденных слоев NiCo для высокоскоростных элементов памяти счетных машин. Слои NiCo с соответствующими магнитными свойствами готовились методом хим. восстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из сульфатных р-ров с добавками  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и цитрата натрия ионом гипосульфита при pH 8,5 и 80°. Изучение свойств слоев NiCo показало, что константа переключения достигает 0,15 мсек, причем результаты хорошо воспроизводятся. З. Соловьева

56740. Катодное восстановление магнетита. Гадушко В. П., Завгородняя Е. Ф., Гайворонская Л. К. «Ж. прикл. химия», 1960, 33, № 7, 1546—1551. — Исследовано влияние т-ры (20—95°) плотности тока (0,1—3 а/см<sup>2</sup>), кол-ва пропущенного электричества, granulометрич. состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на процент катодного восстановления (KB)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Лучшее всего KB  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  протекает в р-ре NaOH (400 г/л). KB возрастает с повышением т-ры, при снижении  $i$  и при уменьшении размера частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Л. Штифман

56741. Механизм электролитической полировки металлов в свете электронномикроскопических исследований поверхности на различных стадиях обработки. Воздвыженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 869—871. — Исследовались образцы листовой Cu марки М1 и листовой латуни марки Л59 как непосредственно после холодной прокатки, так и после отжига в вакууме. Предварительно протравленные образцы до выделения отчетливой структуры подвергались электрополировке (ЭП) в р-ре  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащей ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Исследовалось изменение строения поверхности в процессе ЭП с помощью металл- и электронного микроскопов. На основании полученных фотографий сделан вывод, что при ЭП не наблюдается подавления структурного травления (СТ) (РЖХим, 1959, № 1, 594), а происходит только изменение масштабов анодного растворения в соответствии с изменением масштаба электрохим. неоднородности. СТ электрохимически неоднородной поверхности является основой механизма ЭП и происходит на всех его стадиях. Диффузионные ограничения доступа акцептора играют также важную роль, обеспечивая постепенное уменьшение масштабов СТ в глубину. Ю. Полукаров

56742. Кинетика растворения меди в водных растворах аммиака в атмосфере кислорода. Sato Norio. «Нихон киндоко гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1960, 24, № 2, 126—130 (японск.; рез. англ.). — Дано объяснение найденным ранее экспериментально ур-ниям  $i = k_a [\text{O}_2]$  и  $i = k_b [\text{NH}_3] + k_c [\text{NH}_4^+]$  для скорости растворения  $i$  Cu в р-рах, содержащих  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ , в присутствии  $\text{O}_2$  соответственно для низких и высоких давлений ( $P$ )  $\text{O}_2$ , а также ур-нию  $i = k [\text{Cu} (\text{NH}_3)_4^{2+}]^{0.5}$ , справедливому для случая малых значений  $P/\text{Cu} \times (\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Приведена кривая зависимости  $i$  (в мг/см<sup>2</sup>час) от  $P$  для  $P$  от 1 до 8 атм для различных конц-ий  $\text{NH}_3$ . Предполагается, что саморастворение Cu в исследованных условиях происходит по анодным р-циям  $\text{Cu} + m \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu} (\text{NH}_3)_m^+ + e$  и  $\text{Cu} + m \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cu} (\text{NH}_3)_m^+ + m \text{H}^+ + e$ , которые компенсируются катодной р-цией  $\text{Cu} (\text{NH}_3)_{m+n}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu} (\text{NH}_3)_m^+ + n \text{NH}_3$  (1). В присутствии  $\text{O}_2$  происходит окисление Cu (1+) до Cu (2+) по р-ции, обратной (1), причем при низких давлениях  $i$  контролируется диффузией  $\text{O}_2$ , а при высоких  $P$  — диффузией  $\text{NH}_3$  или  $\text{NH}_4^+$ .

Г. Флорианович  
56743. Кинетика реакции между цирконием и плавиковой кислотой. James W. J., Custead W. G., Straumanis M. E. Chemical kinetics of the zirconiumhydrofluoric acid reaction. J. Phys. Chem., 1960, 64, № 2, 286—288 (англ.). — В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1960, № 13, 52492) изучалась скорость растворения  $\text{Zr}$  в водн. р-рах HF (0,1—3 н.) при перемешивании и т-рах 30—60° методом измерения давления выделяющегося  $\text{H}_2$ . При конц-ях HF (с) до 0,5 н.  $v$  пропорциональна с; при  $c > 0,5$  кажущийся порядок р-ции  $n$  возрастает. В связи с этим исследован вопрос о переносе т-р  $\Delta T$  между поверхностью раздела фаз и объемом р-ра; установлено, что  $\Delta T$  резко нелинейно возрастает с ростом с, достигая 20° при  $c = 3$ , что и является одной из причин роста  $n$ . Значения  $v$  в водн. р-рах HCl + HF несколько выше, чем в р-рах HF, но характер зависимости ( $v$ , с) полностью сохраняется; предполагается, что при добавлении HCl происходит сдвиг равновесия диссоциации HF в сторону образования недиссоциированных молекул. Энергия активации процесса растворения  $\text{Zr}$  равна 3,8 ккал/моль. Изучалось влияние на  $v$  добавок  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{AuCl}_3$ ; в течение первых 10 мин. после введения добавки наблюдалось некоторое увеличение  $v$ , затем — резкое уменьшение  $v$ , обусловленное пассивацией поверхности  $\text{Zr}$ . Наиболее медленной стадией р-ции авторы считают диффузию недиссоциированных молекул HF к поверхности  $\text{Zr}$ . А. Шейнин

56744. Действие оптического излучения на анодно-полированный германиевый электрод. Яковлева А. А., Борисова Т. И., Веселовский В. И., «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 889—892. — Изучалось влияние оптич. излучения (0,4—0,7 м) на строение фазовой границы Ge — электролит и на механизм анодного растворения Ge. Снималась зависимость фотоэлектрохим. параметров  $\Delta i(\text{св.})$  и  $\Delta\phi(\text{св.})$  для монокристаллич. Ge  $n$ -типа в 0,1 н. NaOH в атмосфере  $\text{N}_2$ . Система светочувствительна во всей изученной области поляризации (от 0 до  $\sim 7$  в); при облучении потенциал в области насыщения падает до постоянной величины 0,5 в. Выше потенциала пробоя этот эффект резко затухает. Наклон поляризационной кривой ( $\phi$ , lg  $i$ ) уменьшается от 110 мв в темноте до 80 мв при облучении. Наблюдаемые эффекты авторы объясняют, исходя из того, что часть измеряемого потенциала  $\Delta\phi$  падает в области пространственного заряда полупроводника (Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 1948, 22, 1427). Приведена зависимость  $\Delta i(\text{св.})$  и  $\Delta\phi(\text{св.})$  от ин-

тенсивности излучения  $L$  для различных областей поляризации.  $\Delta i$  (св.) во всех случаях линейно растет с  $L$ . Зависимость  $\Delta \phi$  (св.) от  $L$  в тафелевской области экспоненциальная, в области насыщения  $\Delta \phi$  (св.) стремится к некоторому пределу, выше потенциала пробоя потенциальный барьер мало меняется с уменьшением  $L$ . Квантовый выход ( $K$ ) фотоэлектрохим. процесса увеличивается с уменьшением  $L$  при малых  $L$  и остается постоянным при больших  $L$ .  $K$  имеет максимум в области насыщения и меняется от 1,5 до 4. Высокие значения  $K$  объяснены наличием на поверхности  $n$ -Ge избыточного кол-ва носителей, создаваемого излучением, которые подавляющую часть времени находятся в тепловом равновесии с решеткой и участвуют в умножении тока. Не обнаружено различия в характере воздействия излучения с сухой стороны и со стороны электролита.

**5Б745.** К вопросу об экспериментальных методах кинетического исследования анодного образования окисных пленок на металлах. Кинетика анодного образования пассивной окисной пленки на никеле. Okamoto G., Sato Norio. «Nihon kindzoku gakkaiji», J. Japan Inst. Metals, 1960, 24, № 2, 130—134 (японск.; рез. англ.).—Гальваностатическим методом (ГМ) при анодных  $i$  от 8 до 14  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  измерялись кривые ( $E$ ,  $Q$ ) ( $Q$  — кол-во электричества в  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) для пассивного Ni (от  $E = 0,75$  в, что соответствует скорости растворения Ni 6,75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 40°). Кривые ( $E$ ,  $Q$ ) линейны, при экстрополяции пересекаются в точке  $E_p = 0,434$  в (Фладе-потенциал). Предполагается, что ток расходится на рост толщины  $\delta$  пассивирующей пленки. Показано, что скорость роста  $\delta$  возрастает экспоненциально с величиной  $\beta$ , причем при использовании ГМ  $\beta = 40$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , что совпадает со значением, полученным при потенциостатич. измерениях (не для начальных моментов измерения), в отличие от  $\beta = 416$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , полученного при быстром снятии кривых ( $E$ ,  $lg i$ ). Результаты сопоставляются с соответствующими данными для Fe (РЖХим, 1955, № 20, № 11, 20867; 1956, № 19, 61179).

**5Б746.** Роль поляризационных исследований в коррозии. Rajagopalan K. S. Role of polarisation studies in corrosion. «Bull. India Sec. Electrochem. Soc.», 1960, 9, № 1, 8—12 (англ.).—Краткий обзор методов поляризационных исследований металлов для оценки их коррозионного поведения. Библ. 7 назв.

**5Б747.** Пассивация никеля в кислом растворе. Теория образования пленки высшего окисла. Okamoto G., Sato Norio. «Nihon kindzoku gakkaiji», J. Japan Inst. Metals, 1960, 24, № 2, 105—109 (японск.; рез. англ.).—Приведены потенциостатич. кривые, измеренные на Ni в 0,5 М р-рах сульфатов при рН 0,45; 3,1 и 11,7. Показано, что миним. плотности тока  $i$  (мин.), необходимые для пассивации, связаны с рН уравнением  $lg i(\text{мин.}) = K - 0,83$  рН. Результаты объясняются при допущении, что пассивирующая пленка состоит из  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Предполагается, что нарушение сплошности пленки приводит к ее регенерации по р-ции  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{NiO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2e$ , которая ускоряется при увеличении конц-ии  $\text{Ni}^{2+}$  в р-ре за счет активного растворения Ni в порах пленки. Сделан вывод, что для пассивации всегда требуется образование окисла металла более высокой степени окисления, чем степень окисления металла, растворенного из активного состояния.

**5Б748.** Исследование механизма усиленной коррозии железа у трехфазной границы. Ларин Л. А., Иоффа З. А. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 7, 1470—1477 (рез. англ.).—Исследована скорость линейно-избирательной коррозии (СЛИК) Fe у 3-фазной границы в р-рах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}$ —1 н.) и подкисленных р-рах солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ ). В качестве 3-й фазы испытаны х. ч.

парафин, стекло, канифоль, масло, Fe и пузырьки  $\text{H}_2$ . Измерялась глубина коррозионных канавок с помощью оптич. профилографа. СЛИК не зависит от природы 3-й фазы. С увеличением кислотности (до 0,05 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) СЛИК растет, при дальнейшем же увеличении кислотности падает. Анодная поляризация увеличивает, а катодная подавляет СЛИК. Перемешивание уменьшает СЛИК. Показано, что коррозия Fe у трехфазной границы протекает и в отсутствие  $\text{O}_2$ . Сделан вывод, что протекание коррозионного процесса в деаэрированных системах при затрудненной диффузии цели у границы фаз приводит к увеличению рН и разделению анодной и катодной р-ций, причем в месте где рН выше, протекает с прогрессирующей скоростью преимущественно анодный процесс растворения Fe. Для доказательства последнего сняты кривые поляризации х. ч. Fe в р-рах различной кислотности, которые показали, что с уменьшением кислотности скорость ионизации Fe при том же потенциале сильно возрастает, а скорость разряда ионов водорода снижается.

**5Б749.** О корродирующих электродах с покрывными слоями. Göhr H., Lange E. Über Korrosions-Deckschicht-Elektroden. «Electrochim. acta», 1960, 2, № 4, 287—310 (нем.; рез. англ., франц.).—В продолжение работ авторов (РЖХим, 1959, № 22, 77897; 1960, № 12, 46410) с термодинамич. точки зрения рассмотрено поведение корродирующих электродов, покрытых пленками, т. е. металлов М (фаза а), реагирующих с р-ром (фаза б), содержащим ионы  $\text{M}^+$  и  $\text{X}^-$ , с образованием твердого беспроточного слоя (фаза в)  $\text{MX}$  в М ( $\text{M}(\text{a})$ )  $\text{MX}(\text{в})/\text{M}^+ - \text{X}^-$  (б)). Указывается, что для самопроизвольного протекания коррозии необходимо наличие в р-ре акцептора электронов  $A_e$  и возникновение доноров электронов ( $D_e$ ). Рассмотрены возможные р-ции на границах фаз:  $\text{M}^+(\text{в}) \rightarrow \text{M}^+(\text{б})$  (1),  $\text{X}^-(\text{в}) \rightarrow \text{X}^-(\text{б})$  (2) и  $e(\text{б}) + A_e(\text{б}) \rightarrow D_e(\text{б})$  (3) для б и  $\text{M}^+(\text{а}) \rightarrow \text{M}^+(\text{в})$  (4) и  $e(\text{а}) \rightarrow e(\text{в})$  (5) для а/в, а также р-ции, связанные с переносом одинакового числа зарядов через границы а/в и б/в или одинакового числа зарядов и в-ва через слой  $\text{MX}$ :  $\text{M}^+(\text{а}) \rightarrow \text{M}^+(\text{б})$  (6),  $e(\text{а}) + A_e(\text{б}) \rightarrow D_e(\text{б})$  (7) и  $\text{M}^+(\text{а}) + \text{X}^-(\text{б}) \rightarrow \text{MX}(\text{в})$  (8). Электронейтральные комбинации р-ций (1) — (8) представляют собой растворение  $\text{MX}(\text{в}) \rightarrow \text{M}^+(\text{б}) + \text{X}^-(\text{б})$  (9), обычную коррозию  $\text{M}(\text{а}) + A_e(\text{б}) \rightarrow \text{M}^+(\text{б}) + D_e(\text{б})$  (10) и коррозию электродов, покрытых пленками:  $\text{M}(\text{а}) + \text{X}^-(\text{б}) + A_e(\text{б}) \rightarrow \text{MX}(\text{в}) + D_e(\text{б})$  (11). Для оценки направлений р-ций (9) — (11) предлагается использовать диаграммы зависимости равновесного потенциала  $E$  от активности соответствующих компонентов, например при  $E_6 < E_7$  р-ция (10) характеризуется самопроизвольным растворением М, а при  $E_6 > E_7$  — самопроизвольным выделением М и т. д. Описана роль диаграмм ( $E$ ,  $I$ ) ( $I$  — общий ток элементов, составленных из полужаппетов (5) — (8) и н. в. а.). Обсужден случай, когда  $\text{X}^-$  одновременно является  $A_e$ .

**5Б750.** Сопротивление в переменном токе электрода из нержавеющей стали и специфическая адсорбция. Schmid G. M., Hackerman Norman. The A—resistance of a stainless steel electrode and specific adsorption. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 7, 647—651 (англ.).—Измерялся импеданс  $Z$  электрода из нержавеющей стали марки «302» при частоте  $\omega$  переменного тока до 2 Мгц в условиях, когда оба контакта в цепи присоединены к одному и тому же электроду. Это позволяло оценивать утечку тока через двойной электрич. слой и через р-р, которые можно рассматривать как сопротивления, включенные параллельно основному электроду. Измерялись катодные и анодные кривые ( $Z$ ,  $i$ ) ( $i$  — плотность постоянного тока) при  $\omega$  60 и кривые ( $Z$ ,  $\omega$ ) (при  $i = 0$  или  $i = \text{const}$ ), кривые ( $Z$ ,  $t$ ) и ( $E$ ,  $t$ ), где  $E$  — потенциал,  $t$  — время, в р-рах различного состава —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (I),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (II),  $\text{KF}$  (III),

(IV),  $\text{KBr}$  (V),  $\text{KCl}$  (VI),  $\text{NaCl}$  (VII),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (VIII),  $\text{NaHCO}_3$  (IX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (X),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XL),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XLI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XLII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XLIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (XLIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (XLV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (XLVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (XLVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (XLVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (XLIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (L),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXXI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXIV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXV),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (LXXXXXXXVI),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (LXXXXXXXVII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (LXXXXXXXVIII),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (LXXXXXXXIX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LXXXXXXXX),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (LXXXXXXXXI),

(IV), KBr, KI и  $I + (CH_3)_3N$ . При низких  $\omega$  Z при измерениях в р-ре и в воздухе одинаковы. С ростом  $i$  Z в р-рах падает, причем из сопоставления различия между катодными и анодными кривыми (Z,  $i$ ) для р-ров I и II, а также III и IV следует, что при катодной поляризации  $K^+$  адсорбируется сильнее, чем  $Na^+$ , а при анодной —  $Cl^-$  адсорбируется сильнее, чем  $F^-$ . Кривые (Z,  $i$ ) в I и IV сопоставлены с состояниями электрода с точки зрения пассивности. Активация стали в присутствии  $Cl^-$  объяснена конкурирующей адсорбцией  $Cl^-$  и кислорода, причем сделан вывод, что завершение вытеснения кислорода ионами  $Cl^-$  сопровождается сдвигом  $E$  в область активного растворения. С ростом  $\omega$  до 100 гц Z не зависит от  $\omega$ , а затем падает и при  $Z \approx 10$  ксц достигается небольшое постоянное значение Z, не зависящее также от  $i$ . Г. Флоранович

5Б751. Мотоэлектрический потенциал некоторых металлов и влияние на него температуры в кислых растворах. Kelemen Frigyes. Néhány fém motoelektromos potenciálja és annak változása a hőmérséklettel savoldatokban. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 6, 219—226 (венг.; реэ. нем.). Исследовался мотоэлектрич. потенциал и его зависимость от  $t$  для Ag, Cu, Fe, Zn, в HCl и  $H_2SO_4$ . Установлено, что в этих случаях мотоэлектрич. эффект (МЭЭ) обусловлен конвективной диффузией, возникающей в результате движения жидкости и вызывающей изменение конц-ии в диффузионном слое. В некоторых случаях МЭЭ возникает вследствие изменения скорости хим. процессов на поверхности электродов. Хим. и физ. изменения поверхности электрода, протекающие во времени, оказывают также значительное влияние на мотоэлектрич. потенциал, так как при изменении поверхности происходит изменение градиента конц-ии в диффузионном слое. Ю. Полукаров

5Б752. Кинетика электролитического выделения водорода и дейтерия. Conway B. E. Kinetics of electrolytic hydrogen and deuterium evolution. «Proc. Roy. Soc.», 1960, A 256, № 1284, 128—144 (англ.). При 26° для интервала  $i$  от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-2}$  а/см<sup>2</sup> измерялась катодная поляризация в очищенных предварительным электролизом р-рах 0,1 н. HCl в  $H_2O$  и 0,1 н. DCl в  $D_2O$  на Ni-, Cu-, Ag-, Au-, платинированном Pt- и Pd-катадах спектральной чистоты. Из обработанных статистически большого числа повторных измерений вычислены кинетич. параметры р-ций выделения  $H_2$  (индекс H) и  $D_2$  (индекс D):  $b_H$  и  $b_D$  — наклон тафелевских прямых,  $(i_0)_H$  и  $(i_0)_D$  — токи обмена, их отклонения от средних величин, а также величины  $R = (i_0)_H / (i_0)_D$ . Для Au, Ag, Pd зависимости перенапряжения водорода и дейтерия от  $lg i$  имеют два линейных участка с различными  $b_H$  и  $b_D$ . Кинетич. параметры соответственно равны ( $lg (i_0)_H$  — первая; величина,  $lg (i_0)_D$  — вторая,  $b_H$  — третья,  $b_D$  — четвертая,  $R$  — пятая): Cu — 6,7; —7,6; 0,12; 0,12; 7,9; Ni — 5,87; —6,35; 0,118; 0,124; 3,0; Ag (низкие  $i$ ) — 6,10; —7,05; 0,072; 0,072; 9,0; Ag (высокие  $i$ ) — 4,80; —5,40; 0,125, 0,122; 4,0; Au — 5,60; —6,23; 0,110; 0,120; 4,3; платинир. Pt — 3,16; —3,33; 0,03; 0,031; 1,5; Pd (низкие  $i$ ) — 5,05; —5,30; 0,025; 0,025; 1,8; Pd (высокие  $i$ ) — 3,52; —4,51; 0,11; 0,12; 10. Полученные значения  $R$  использованы для объяснения механизма р-ций выделения  $H_2$  и  $D_2$ . Ранее приведенные теоретич. расчеты (РЖХим, 1959, № 11, 37999) улучшены путем дополнительного учета степени покрытия  $\theta$  поверхности катада адсорбированным водородом (или дейтерием). Для трех предполагаемых механизмов электролитич. выделения  $H_2$  и  $D_2$  (медленный разряд, атомнонная десорбция, рекомбинация) вычислены предельные значения  $R$  для разных  $\theta$ . На основе сопоставления вычисленных и опытных значений  $R$  высказано предположение, что на Cu, Au, Ni, Ag (высокие  $i$ ) лимитирующей стадией процессов выделения  $H_2$  и  $D_2$  является атомнонная десорбция, а для Pt и Pd (низкие  $i$ ) — рекомбинация атомов. Н. Хомутов

5Б753. Исследование адсорбционных явлений на родии, придии, палладии и золоте потенциостатическим методом. Will F. G., Knorr C. A. Untersuchung von Adsorptionserscheinungen an Rhodium, Iridium, Palladium und Gold mit der potentiostatischen Dreieckmethode. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 2, 270—275 (нем.). При помощи ранее описанного потенциостатич. метода с наложением напряжения трехугольной формы (РЖХим, 1961, № 3, 3Б683) получены осциллограммы в 8 н.  $H_2SO_4$  на активированных Rh-, Ir-, Pd- и Au-электродах в атмосфере  $N_2$  (на Rh и Ir также в атмосфере  $H_2$ ) для интервала потенциалов  $E$  от 0 до  $E$  выделения  $O_2$  при различных скоростях изменения  $E$ . Из анализа осциллограмм получены зависимости кол-ва электричества, пошедших на образование водородных и кислородных адсорбционных слоев от  $E$ ; кроме того, определены коэф. разрыхленности поверхности, а также некоторые параметры, характеризующие адсорбционные и другие свойства электродов. Найдено, что степень покрытия поверхности электрода адсорбированными атомами зависит от  $E$ , от скорости изменения  $E$  и от предварительной обработки электрода.  $E = 0$  в максим. степень покрытия водородом составляет для Rh 62, для Ir 45, для Au только 3%. Покрытие электрода кислородом, как и выделение кислорода, у разных металлов начинается при различных  $E$  и непрерывно возрастает с увеличением  $E$  в исследованном интервале  $E$  до 2,2 в (за исключением Ir). В случае Ir при  $E > 1,6$  в роста кислородных слоев сверх мономолекулярного слоя не обнаружено. Н. Хомутов

5Б754. Исследование окисления водорода на электродах из платинированной платины. Franklin Thomas C., Cooke Samuel L., Jr. A study of the oxidation of hydrogen at platinumized platinum electrodes. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 6, 556—560 (англ.). В соответствии с литературными данными на полирограммах окисления водорода (I) на платинированной Pt в р-рах различной кислотности (от 2 н.  $H_2SO_4$  до 2 н. NaOH) наблюдаются три максимума, два из которых (первые два — в к-те, первый и последний — в щелочи) отвечают ионизации двух форм адсорбированного на поверхности I, а третий, по мнению авторов, — ионизации I, адсорбированного платиной. Форма поляризационных кривых не зависит от степени предварительной очистки р-ра и I, однако кол-во I на поверхности Pt в присутствии загрязнений снижается. Кол-во адсорбированного I линейно возрастает с увеличением продолжительности насыщения; в к-те равновесие достигается за  $\sim 3$  часа, в щелочи — за 10 мин. Потенциалы максимумов смещаются в отрицательную сторону с увеличением pH; величины наклона соответствующих прямых близки к теоретич. значениям, вычисленным для ионизации атомарного I и заряженных частиц типа  $H_3^+$ . А. Чемоданов

5Б755. Проникновение в железо водорода, выделяющегося из нейтральных и щелочных растворов при катодной поляризации. Angerstein-Kozłowska H. Penetration into iron of the cathodic hydrogen evolved from neutral and alkaline solutions. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim.», 1960, 8, № 2, 49—52 (англ.; реэ. русск.). На основании сопоставления результатов измерения хрупкости Fe-проволоки и удлинения Fe-сплавов, полученных описанными ранее методами (РЖХим, 1960, № 6, 21637) при электролитич. наводороживании в нейтр. (1 н.  $Na_2SO_4$  и 1 н.  $(NH_4)_2SO_4$ ) и щел. (1 н. KOH) р-рах в отсутствие и в присутствии промотора  $As_2O_3$ , с аналогичными эффектами в кислых (0,4 н.  $H_2SO_4$ ) р-рах делается попытка выяснить состояние водорода в момент внедрения в металл ( $H^+$  или  $H$ ). В 1 н. р-рах KOH,  $Na_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  при  $i$  100 ма/см<sup>2</sup> удается получить только  $\alpha$ -фазу



Fe — H, бедную водородом и соответствующую твердому р-ру водорода в Fe. При введении в р-р 0,1—0,3 г/л  $As_2O_3$  наблюдается образование  $\beta$ -фазы, богатой водородом. В металле образуются пузырьки, наполненные  $H_2$ . Эффект действия  $As_2O_3$  на наводороживание растет с увеличением его конц-ии. Сделан вывод, что независимо от pH водород внедряется в Fe в виде нейтр. атомов. Реальными промоторами наводороживания Fe являются арсины, выделяющиеся на катоде.

И. Батоцкая  
56756. Изучение анодного процесса при электролизе смесей серной и уксусной кислот. I. Исследование зависимости кинетики анодного процесса от состава смесей серной и уксусной кислот. Фиошин М. Я., Хазова О. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 443—446. — Методом поляризационных кривых (ПК) изучен анодный процесс при электролизе смесей безводных  $H_2SO_4$  и  $CH_3CO_2H$  (от 20 до 100 мол. %  $H_2SO_4$ ) при  $i$   $2,22 \cdot 10^{-5}$  —  $2,22 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>. Прямые (ф, lg I) при  $\phi$  2,45—2,5 в имеют излом, связанный с переходом от р-ции выделения  $O_2$  из следов  $H_2O$  к новому процессу. Зависимость коэф.  $\phi$  ур-ния Тафеля от состава р-ра для второго участка ПК имеет перегиб в точке, соответствующей соединению  $CH_3COOH \cdot H_2SO_4$ . По мнению авторов, это свидетельствует о влиянии сольватов на кинетику анодного процесса.

Ю. Васильев  
56757. Электрохимическое восстановление бензальдегида на ртутном катоде. Получение дибензилртути. Arai Toshio, Oguri Tsuneto. Electrolytic reduction of benzaldehyde at a mercury cathode-preparation of dibenzyl mercury. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 1018 (англ.). — Р-р 15 г бензальдегида в 50%  $H_2SO_4$  подвергался электролизу с Hg-катодом описанным ранее методом (РЖХим, 1960, № 15, 60721) в ячейке с пористой диафрагмой. Анодом служил Pb-цилиндр, анолитом — 50%-ная  $H_2SO_4$ . При  $i$  20—40 а/дм<sup>2</sup> и  $t$ -ре  $\leq 25^\circ$  выход по в-ву дибензилртути 8,5%; при более низких конц-иях  $H_2SO_4$  выход уменьшается. При использовании других альдегидов в тех же условиях соответствующие Hg-соединения получить не удается.

Г. Гирина  
56758. Изучение реакции рекуперации в элементе Лекланше. Korver M. P., Johnson R. S., Sahoo N. C. Study of the recuperation reaction in the Leclanche dry cell. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 7, 587—591 (англ.). — В продолжение работы (РЖХим, 1959, № 5, 14789) в р-ре 2 M  $NH_4Cl$  + 1,0 M  $MnCl_2$ , содержащем взвесь  $MnO_2$ , исследована кинетика взаимодействия  $Mn^{2+}$  с  $MnO_2$  по р-ции:  $MnO_2 + Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow 2MnOOH$  или по р-ции:  $MnO_2 + Mn^{2+} + 4OH^- + Zn^{2+} \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3 + 2H_2O$ . Предполагается, что обе р-ции являются второй стадией процесса разряда элемента Лекланше. Исследовано влияние перемешивания,  $t$ -ры (от  $21^\circ$  до  $-45^\circ$ ) и pH (4,8—6,6); изучались африканская руда с Zn и без Zn, электролитич.  $MnO_2$  и синтетич. пиролюзит. С увеличением pH от 4,8 до 6,6 скорость р-ции увеличивается в два раза. Кажущаяся энергия активации  $\Delta H$  для р-ции с электролитич.  $MnO_2$  равна 26, для африканской руды 17 и для активированных руд 22 ккал/моль. Авторы предполагают, что в отсутствие  $Zn^{2+}$  в р-ре ионы  $Mn^{2+}$  и  $OH^-$  сначала адсорбируются на поверхности твердой фазы, при этом  $Mn^{2+}$  теряет электрон, переходя в  $MnOOH$ , который в виде пленки осаждается на твердой фазе. Слой  $MnOOH$  оказывает сопротивление р-ции и скорость падает. Если в р-ре присутствует  $Zn^{2+}$ , происходит соосаждение.

Н. Бардина  
56759. Электроды сравнения и измерение перенапряжения в расплавленных солях. Piontelli R. Reference electrodes and overvoltage measurements in molten salts. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 79, № 11, 1025—1072 (англ.). — Приводится термодинамич. анализ процессов, протекающих на отдельных участках полири-

зационной ячейки, включая электроды сравнения, а также анализ одновременных и самопроизвольных процессов. Рассмотрен баланс напряжения для ячейки с разнородными электродами. Рассматривается влияние состава газовой фазы на электродные процессы в расплавах. Отмечаются особенности конструирования высокотемпературных гальванич. элементов; обсуждается влияние геометрич. характеристик, выбор электродов, токопроводов и анализ систематич. ошибок. Приводятся результаты экспериментов, выполненных автором и сотрудниками, с гальванич. элементами с электродами из Pb, Cd, Sn, Zn, Mg, Al, Ni, Cu, прячем электролиты содержали ионы соответствующих металлов.

Б. Лепинский  
56760. Электрохимическое поведение карбида титана в хлоридном расплаве. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н. «Ж. неорг. химии», 1960, 5, № 6, 1241—1247. — В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1957, № 19, 63206; 1959, № 9, 30664), определены выход по току и валентность Ti, переходящего в хлоридный расплав из TiC (анод), содержащего 19,4% C. При  $i > 0,1$  а/см<sup>2</sup> и  $t$ -рах 500—700° на аноде образуется  $TiCl_4$ , который затем возгоняется из расплава. Растворение анодов из  $Ti_{1-x}C$  при 530—800° в  $5 \cdot 10^{-4}$ — $1,0$  а/см<sup>2</sup> происходит при потенциалах  $\phi$ , из 0,6—1,4 в отрицательнее  $\phi$  выделения  $Cl_2$ , и сопровождается поляризацией, достигающей 0,50—0,65 в. Путем измерения э. д. с. цепи  $Ti/TiCl_3$ ,  $TiCl_3$ ,  $LiCl$ ,  $KCl/Ti_{1-x}C$  при 425—725° определена температурная зависимость разности  $\phi$  между карбидными электродами крайних предельных составов  $\delta$ -фазы.

Б. Лепинский  
56761. Электролиз  $VCl_3$  в расплавленной среде. Grena Claude, Barbier Marie-Jeanne. Electrolyse du trichlorure de vanadium en milieu fondu. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 24, 3989—3991 (франц.). — Изучались условия получения V электролизом расплавов  $KCl$ — $VCl_3$  в атмосфере Ar. Анодом служил графитовый стержень, катодом — Мо-тигель, защищенный графитом от анодного хлора. При  $i$  10 а,  $t$ -ре 800° и конц-ии 10 г  $VCl_3$  на 100 г  $KCl$  был получен чистый металл (99,6% V) с наибольшим выходом по току (62%) при напряжении ванны 3,9 в. Повышение  $t$ -ры или содержания  $VCl_3$  вызывает повышение выхода по току. Напряжение разложения в указанных условиях 1,65 в, а в чистом  $KCl$  3,20 в. Предполагается, что на катоде первично разлагаются простые катионы  $V^{3+}$ , образующиеся при частичной диссоциации комплексов анионов  $VCl_4^{3-}$ .

О. Еши  
56762. Установка для переменноточной полярографии. Head W. F., Jr. Techniques of a c. polarography. «Anal. chim. acta», 1960, 23, № 3, 297—298 (англ.). — Описана переделка полярографа «Сарджент» модель 21 для получения регистрирующего полярографа переменного тока и методика проведения измерений. Присутствие  $O_2$  в кислом р-ре снижает высоту пика восстановления  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ni^{2+}$ ; в щел. или буферных р-рах с pH 6,5 этот эффект отсутствует. По мнению автора, полученные при восстановлении  $O_2$  ионы  $OH^-$  образуют с ионами перетисненных металлов нерастворимые соединения в пределах диффузионного слоя у электрода. Ток восстановления некоторых органич. соединений (малоновый, щавелевой  $\kappa$ -т и др.) также увеличивается после удаления  $O_2$  из р-ра.

Ю. Плесков  
56763. Образование капель ртути на нижней оконечности капилляра. Случай очень низких давлений. Chao-Ortega Feliza, Laforgue-Kantner Denise. Formation de gouttes de mercure à l'extrémité inférieure d'un capillaire. Cas des très faibles pressions. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 2, 219—221 (франц.). — Судя по осциллограмме тока, протекающего через капиллярный Hg-электрод, при очень низких избыточных давлениях Hg между обрывом старой капли и замы-

нием роста  
зательное  
ния капел  
поляризо  
тров. В  
Hg внутр  
жение и  
ной высот  
после чего  
ся механи

56764.  
да прерыв  
ионов  $Ca^{2+}$   
nak szagg  
ionok jele  
№ 6, 203—  
рывание  
щиплов эл  
меняется  
 $Ca^{2+}$ -ионы  
Hg-электр  
появление  
рой доста  
электрода.

56765.  
Polarograp  
hung», 19  
русск.). —

56766.  
ионов тетр  
Riduzione

nici. «Ann  
На осцил  
ишем поте  
( $CH_3$ ) $N^+$   
0,1 M. I да  
рида; —2,  
два пика в  
и —3,03 в  
висит от с  
рых пиков  
вторые пи

56767. З  
и полярог  
поляриза  
электродн  
electronic  
ganic dep  
energy of  
Communa  
смотрена  
волн от т-  
при пред  
ного про  
Аррениуса  
= lg A' —  
вации эле  
ли диффу  
При помо  
( $Q = 1/2 Q_D$ )  
восстанов  
ило  $V^{3+}$ . С

56768.  
ов в поля  
элекса с н  
Koryta J  
exen in d  
dans aus d  
Czechosl.  
русск.  
оратом

ним ростом новой капли существует довольно продолжительное «мертвое» время. Такой режим образования капель исследовался методом кино съемки как для поляризованного, так и для неполяризованного электродов. В обоих случаях не обнаружено засасывания Hg внутрь капилляра, а наблюдается медленное понижение мениска вплоть до достижения им определенной высоты (порядка внутреннего радиуса капилляра), после чего наступает быстрый рост капли. Обсуждается механизм явления.

**Б. Каплан 56764.** Поляризация каплевого ртутного электрода прерывистым постоянным током в присутствии ионов  $Cd^{2+}$ . Dévay József. Csepeli higany elektród-nak szaggatott egyenárammal való polarizációja  $Cd^{2+}$  ionok jelenlétében. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 6, 203—207 (венг.; рез. англ.).—Периодическое прерывание поляризующего тока в интервале потенциалов электрода, в котором сила диффузионного тока меняется с потенциалом, вызывает в случае разряда  $Cd^{2+}$ -ионов повышение деполяризации на капле Hg-электроде. По-видимому, перерыв тока вызывает появление потоков р-ра, что способствует более быстрой доставке частиц деполяризатора к поверхности электрода.

**С. Розенфельд 56765.** Полярография бериллия. Györfi Ró K. Zur Polarographie des Berylliums. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 22, № 2, 225—233 (нем.; рез. англ., русск.).—См. РЖХим, 1960, № 11, 42065.

**56766.** Осциллополярографическое восстановление ионов тетраалкиламмония. Carpellina Franco. Riduzione oscillografica di ioni tetra-alchil-ammonici. «Ann. chimica», 1960, 50, № 5, 744—749 (итал.).—На осциллографич. полярографе с линейным изменением потенциала исследовалось восстановление ионов  $(CH_3)_4N^+$  (I) и  $(C_2H_5)_4N^+$  (II) при конц-ях 0,001—0,1 M. I дает два пика с  $E$  —2,39 и —2,72 в в р-ре хлорида; —2,28 и —2,59 в в р-ре йодида; II также дает два пика с  $E$  —2,32 и —2,71 в в р-ре бромидов; —2,65 и —3,03 в в р-ре перхлората. Высота первых пиков зависит от скорости изменения  $E$ , тогда как высота вторых пиков при этом не меняется. Предполагается, что вторые пики носят кинетич. или каталитич. характер.

**Б. Каплан 56767.** Зависимость между электронной структурой и полярографическим поведением неорганических деполяризаторов. VII. Определение энергии активации электродных процессов. Vlček A. A. Relation between electronic structure and polarographic behaviour of inorganic depolarizers. VII. Determination of activation energy of electrode processes. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1959, 24, № 11, 3538—3547 (англ.).—Рассмотрена зависимость необратимых полярографич. волн от т-ры. Для совершенно необратимого процесса при предположении, что константа скорости электродного процесса и коэф. диффузии  $D$  подчиняется ур-нию Аррениуса, получено соотношение  $\lg(\bar{i}/\bar{i}_d - \bar{i}) = \lg A' - (Q - 1/2 Q_D)/2,3 RT$  (1), где  $Q$  — энергия активации электродного процесса,  $Q_D$  — энергия активации диффузии и  $A'$  — кающийся частотный фактор. При помощи ур-ния (1) можно найти значения  $A'$  и  $(Q - 1/2 Q_D)$ . Полученные соотношения применены к восстановлению  $Co(NH_3)_6^{3+}$ ,  $Cr(NH_3)_6^{3+}$  и к окислению  $V^{2+}$ . Сообщение VI см. РЖХим, 1960, № 6, 21659.

**Р. Зуман 56768.** Кинетика электродных процессов комплексов в полярографии. VI. Выделение марганца из комплекса с нитрилотриуксусной кислотой. Biernat J., Koryta J. Kinetik der Elektrodenvorgänge von Komplexen in der Polarographie. VI. Abscheidung des Mangans aus dem Komplex mit Nitrilotriessigsäure. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 38—46 (нем.; русск.).—Восстановление  $Mn^{2+}$  происходит при обратимом образовании амальгамы, быстро превра-

щающейся в мало активную форму, из которой получается металлич. кристаллич. Mn, нерастворимый в Hg. Присутствие комплексобразователей (напр.,  $CN_3CO_2^-$ ), дающих комплексы, находящиеся в совершенно подвижном равновесии со свободным  $Mn^{2+}$  или же обратимо восстанавливаемые комплексы, вызывает сдвиг волны в отрицательную сторону. После прибавления нитрилотриуксусной к-ты (I) к ацетатному буферному р-ру волна, отвечающая восстановлению  $Mn^{2+}$  и ацетатных комплексов  $Mn^{2+}$ , снижается и приобретает кинетич. характер. Ур-ние для сдвига  $E_{1/2}$  кинетич. волны при изменении pH и конц-ии I использовано для вычисления константы устойчивости  $K$  комплекса  $Mn(2+) + I$  ( $\lg K = 8,11$ ); найдена также константа скорости диссоциации этого комплекса. При более высокой конц-ии комплексобразующих реагентов и при более высокой ионной силе кинетич. волна приобретает необратимый характер, что объяснено влиянием изменения строения двойного электр. слоя на скорость электродного процесса. Сообщение V см. РЖХим, 1961, № 2, 26607.

**Р. Зуман 56769.** Полярографическое исследование взаимодействия аспарагина с медью. Malik Wahid Uddin, Khan Abdul Aziz. Polarographic studies on the interaction of asparagine with copper. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1960, 25, № 1-2, 130—134 (англ.).—Продолжено полярографич. исследование комплексов Cu (РЖХим, 1960, № 5, 17312; № 18, 72688). Установлено, что аспарагин связывается с  $Cu(2+)$  в фосфатных буферных р-рах при pH 7,2—11 в мол. соотношении 2:1, а при pH 11—12,04 — в соотношении 1:1. Из данных по зависимости  $E_{1/2}$  от конц-ии аспарагина определены константы образования этих комплексов. Стабильность первого комплекса увеличивается при повышении pH, но при достижении pH 11,0 она резко уменьшается. Прочность второго комплекса также увеличивается при повышении pH.

**Б. Каплан 56770.** Полярографическое изучение производных никотиновой кислоты. Сообщение I. Электродные процессы для пиколиновой и никотиновой кислот и их эфиров. Nakaya Jun-ichi. «Nihon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 778—783, A55 (японск.; рез. англ.).—В буферных р-рах (pH 1,4—10,3) исследовано полярографич. поведение пиколиновой (I) и никотиновой к-т (II), метилового эфира I (III) и метилового эфира II (IV). Восстановление I и II происходит с участием двух электронов. I и II дают четкие диффузионные волны, тогда как полярограмма IV состоит из двух одноэлектронных волн, а II — из одной одноэлектронной волны.  $E_{1/2}$  первой волны IV не зависит от pH. Высказано предположение, что при восстановлении IV на капле Hg-электроде в качестве промежуточного продукта образуется семихлор. Обсуждена зависимость  $E_{1/2}$  от pH для I—IV.

**А. Калинин 56771.** Доказательство наличия в электролитах собственных колебаний, аналогичных колебаниям плазмы. Laforge-Kantzer Denise. Mise en évidence d'oscillations propres analogues à des oscillations de plasma dans les électrolytes. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 25, 4148—4150 (франц.).—В продолжение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1959, № 21, 74347; 1960, № 15, 60736), исследовалось уменьшение периода капанья Hg-капель в 0,001—1 н. р-рах различных электролитов ( $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $H_2SO_4$ ) при наложении на них переменного напряжения с эффективной величиной 0—3 в и частотой 5—500 гц. Показывается, что р-ры электролитов характеризуются собственными колебаниями, которые могут вступать в резонанс с переменным током. Наличие подобных собственных колебаний у электролитов делает их похожими на плазму. Рассчитаны собственные колебания  $HClO_4$  в 0,001; 0,01 и 1 н. р-рах, равные соответственно







ной потенциальной яме между тремя ионами ZnO. Эти атомы образуют адсорбционные центры типа А (АЦА), обуславливающие максимум при 60°. Окисление поверхности уничтожает АЦА, но они регенерируются при восстановлении. Образование воды при восстановлении доказано масс-спектрометрич. анализом. В серии опытов с последовательным нагреванием и охлаждением показано, что АЦА не зависят от АЦБ, обуславливающих максимум при 300°. При 150° АЦА легко удаляются. Изучена кинетика Ад и обмена ионов  $H_2 \rightleftharpoons D_2$  на АЦА. Энергия активации Ад на АЦА равна нулю. Предложен механизм хемосорбции на АЦБ и изучено влияние плотности свободных электронов в кристаллах на АЦА и АЦБ. Резюме авторов

**5Б790. Форма инфракрасных полос и свобода вращения метилбромида, адсорбированного на пористом стекле.** Sheppard N., Mathieu M.-V., Yates D. J. C. Infrared band shapes and the rotational freedom of methyl bromide adsorbed on porous glass. «Z. Elektrochem.», 1960, 64, № 5, 734—737 (англ.).—Сравнение ИК-полос поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_4$   $CH_3Br$  в газообразном и адсорбированном при 293 и 78° К на пористом стекле состоянии, указывает на частичную потерю вращательных степеней свободы молекул  $CH_3Br$  в процессе адсорбции. Предполагается, что это изменение связано с образованием водородных связей между Br и группами OH на поверхности стекла. Установлено, что полоса поглощения OH также изменяется при адсорбции  $CH_3Br$  на поверхности стекла, что подтверждает сделанное предположение. А. Русанов

**5Б791. Сорбция водорода на графите при повышенных температурах.** Redmond J. P., Walker P. L., Jr. Hydrogen sorption on graphite at elevated temperatures. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1093—1099 (англ.).—Изучена адсорбция (Ад)  $H_2$  на ядерном (ЯГ) и спектрокопий. (СГ) образцах графита. Десорбция  $H_2$  при 1035—1375° и Ад  $H_2$  при 1335° на ЯГ описывается ур-нием Еловича. Энергия активации десорбции при степени заполнения поверхности  $\theta$  0,32—0,68 может быть приблизительно выражена ф-лой  $E' = 137 - 42 \theta$  ккал/моль. Изотермы Ад  $H_2$  на ЯГ и СГ при 920—1495° — темкинского типа. Однако при  $t$ -ре  $\geq 1085^\circ$  они состоят из двух прямолинейных частей с заметно различными наклонами. По изотермам Ад на ЯГ при 1335 и 1495° определена теплота Ад, равная  $\sim 58 - 56$  ккал/моль при  $\theta = 0,50 - 0,80$ . Сделан вывод, что Ад  $H_2$  на атомах С происходит только на ребрах кристаллитов и что заметная интракристаллит. Ад отсутствует. Резюме авторов

**5Б792. Субмолекулярная адсорбция аргона и криптона дисульфидом молибдена. Сравнение с данными для графита.** Cannon Peter. The submolecular adsorption of argon and krypton on molybdenum disulfide; phenomenological comparison with studies on graphite. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 858—861 (англ.).—Определены изотермы адсорбции Ar и Kr в интервале давл. 0—350  $\cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 77,4 и 90,2° К образцами гексагонального  $MoS_2$ . Показано, что дегазация образцов при различных  $t$ -рах (350 и 950°) приводит к различным результатам, поскольку содержащиеся в образцах загрязнения окисного характера улетучиваются при какой-то промежуточной  $t$ -ре. Путем сравнения полученных результатов с литературными данными для графита можно установить необходимые условия получения гомогенной поверхности  $MoS_2$ . И. Гуревич

**5Б793. Адсорбция углеводородных газов и их смесей.** Фастовский В. Г., Ровинский А. Е. «Ж. прикл. химия», 1960, 33, № 7, 1641—1653.—Статич. методом измерены изотермы адсорбции (ИА) на угле АГ-3 метана, ацетилен, этилена, этана и пропилена при 0° и 20° и пропана при 0°—80° и на силикагеле метана, ацетилен и этана при 20°. ИА углеводородов на каждом из адсорбентов представлены в виде универ-

сальной кривой в соответствии с предложенным ранее соотношением (РЖХим, 1957, № 5, 1494б). Сравнение ИА компонентов из смесей  $CH_4 - C_2H_4$  и  $C_2H_4 - C_3H_8$  с ИА чистых компонентов показывает, что равновесный состав адсорбированной фазы и объемы адсорбированных компонентов удовлетворительно совпадают с величинами, найденными из системы ур-ний, основанных на относительной адсорбционной летучести.

**5Б794. I. Адсорбция диэтилртути активированным углем. II. Адсорбция тетраэтилсвинца активированным углем.** Земсков И. Ф., Сидельникова Г. И. «Труды химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 16—19, 20—23.—В целях очистки воздуха от паров диэтилртути (I) и тетраэтилсвинца (II) испытаны угли разных марок, силикагель и алюмогель. Опыты проводились с помощью лабор. установки при 20°, атмосферном давлении и исходных конц-ях I 20, 40 и 1800 мг/м<sup>3</sup> и II 150 и 600 мг/м<sup>3</sup>. Приведены данные о степени очистки, скорости адсорбции, емкости адсорбентов, а также некоторые другие характеристики. И. Гуревич

**5Б795. Влияние внешней и внутренней диффузии на скорость адсорбции на активном угле.** Kashaňi Stefan. Vplyv vonkajšej a vnútornej difúzie na rýchlosť adsorpcie na aktívnom uhli. «Chem. zvesti», 1960, № 5, 334—344 (словацк.; рез. русск., нем.).—С помощью кинетич. ур-ний внешней диффузии (Д), введенных для области применимости ур-ний адсорбции (Ад) Фрейндлиха и Ленгмюра, исследовано влияние внешней и внутренней Д на скорость Ад  $CS_2$  на активном угле. Показано, что в области линейных скоростей Ад смеси  $CS_2$  с воздухом на скорость Ад, помимо внешней Д, оказывает влияние внутренняя Д. Установлены границы применимости новых кинетич. ур-ний для Ад  $CS_2$  на активном угле Суперсортон. А. Р.

**5Б796. Адсорбция ионов некоторых металлов при травлении и промывке кремния.** Сотников В. С., Белановский А. С. «Ж. физ. химия», 1960, 34, № 9, 2410—2414 (рез. англ.).—При травлении Si в смеси HF и  $HNO_3$  к-т происходит адсорбция поверхности Si ионов Cu, Ag, Au, In и Sb, P, Fe, Zn, Rb, Na. Адсорбция составляет  $10^{14} - 10^{17}$  атомов на 1 см<sup>2</sup> поверхности Si, при содержании в травителе указанных элементов  $1 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}\%$ . При промывке Si происходит адсорбция из воды ионов Cu, Ag, P, Fe, Zn, Rb, Na, Sb, In и Au ( $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17}$  атомов на 1 см<sup>2</sup> поверхности Si). Адсорбция ионов Ag и Au прямо пропорциональна их содержанию в травителе. Многократная обработка Si кипящим бидистиллятом практически не снижает числа адсорбированных атомов Ag и Au. Использование комплексообразователей (KCN, дитизона и цианистого метила) приводит к резкому уменьшению числа адсорбированных атомов указанных выше примесей. Резюме авторов

**5Б797. Фосфоресценция адсорбированного акрифлавина.** Rosenberg Jerome L., Shombert Donald J. The phosphorescence of adsorbed acriflavine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3252—3257 (англ.).—Изучена фосфоресценция (Ф) акрифлавина, адсорбированного из водн. р-ров на силикагеле в кол-ве  $5 \cdot 10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-6}$  моля/г, а также профлавина и флуоресценция. Определены интенсивность излучения и ее зависимость от времени, константа распада, спектральная характеристика и зависимость этих величин от  $t$ -ры в интервале от —196 до 40°. Установлено, что зависимость интенсивности Ф от времени не носит экспоненциального характера. Среднее время жизни возрастает при понижении  $t$ -ры до —98, затем в интервале от —98 до —196° остается неизменным. Соотношение интенсивностей  $\alpha$ - и  $\beta$ -флуоресценции (зеленая и оранжевая линии) изменяется при понижении  $t$ -ры в пользу  $\beta$ -флуоресценции. На основе полученных данных обсуждены механизм и кинетика Ф. А. Русанов

5Б798.

Часть I.

кислот в

hal G. S.

Part I. A.

alumina.

B298—B3

OON (I)

(IV), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

р-ров в I

CH<sub>2</sub> (X)

поднятия

анту Тр

в ряду

телей Ад

Получен

назема А

ных связ

влияние

5Б799.

ле. Та уи

von Polo

1900, 4,

сорбция

лозе (Ц)

тролтиов

различн

С 3-10-

Прибавл

С 3-10-

ния на л

увеличи

≥2,8. Ад

4,0 возр

дене ме

вод о пр

щей Ад

противо

№ 9, 33

ионоб

5Б800.

железа.

но в В

(рез. ан

Ад кати

ле рН 1,

лево, ц

наном

(ОН)O<sub>2</sub>.

зависим

исслед

свете, э

Обнаруж

10-7 см.

Sr, Ce и

q = Ac/

для Sr,

ляется ф

ности Ад

кривыми

рН 2,2—

перхост

5Б801.

наном

вич А.

В. И., М

№ 9, 19

позволя

цию ион

одной и

сферы (п

ты по а

этих мор

ным ранее  
Сравнение  
 $H_2$ - $C_2H_4$  с  
взаимосвязи  
адсорбирован-  
находят с не-  
и, основан-  
ности.  
Б. Анявер  
ированным  
ированным  
Г. И. Пру-  
вып. 1, 16-  
ов диэтил-  
угли раз-  
и провод-  
атмосфер-  
и 1800 м-  
о степени  
орбентов, а  
И. Гуревич  
диффузия  
с аналити-  
е на гудро-  
, 1960, 14,  
м.).—С по-  
и (Д), вы-  
ий адсорб-  
вано влия-  
Ад  $CS_2$  по  
ейных сво-  
Ад, показ-  
рения Д  
х кинетич.  
рбон. А. Р.  
талов при  
гов В. С.  
80, 34, № 9,  
с смеси  $H_2$   
состоянию  
а. Адсорб-  
поверхности  
элементов  
ит адсорб-  
Na, Sh, In  
ности Si).  
анальна из-  
работка Si  
изнает чис-  
использова-  
дианисопо-  
нию типа  
примесей.  
е авторов  
ого акри-  
bert De-  
acrylamine.  
3252—3257  
дифлавина.  
икателе и  
профлавина  
излучения  
пада, спек-  
х величин  
овлено, что  
не носит  
емя жизни  
атем в ин-  
ным. Соот-  
енция (за-  
и пониже-  
нове полу-  
нетия Ф.  
А. Русанов

5Б798. Адсорбция из различных растворителей. Часть I. Адсорбция алифатических монокарбоновых кислот на окиси алюминия. Chatterji A. C., Singhal G. S. Studies on adsorption from different solvents. Part I. Adsorption of aliphatic monocarboxylic acids on alumina. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 8, B298—B301 (англ.).—Исследована адсорбция (Ад)  $HCOOH$  (I),  $CH_3COOH$  (II),  $C_2H_5COOH$  (III),  $C_3H_7COOH$  (IV),  $C_4H_9COOH$  (V) и  $C_5H_{11}COOH$  (VI) на  $Al_2O_3$  из р-ров в  $H_2O$  (VII),  $n$ - $C_3H_7OH$  (VIII),  $C_6H_6$  (IX) и  $C_6H_5-CH_3$  (X) при 30°. Показано, что Ад из VIII, IX и X подчиняется закономерности, противоположной правилу Траубе. В случае VII величина Ад уменьшается в ряду  $VI > V \gg I > IV > II = III$ . При замене р-р-телей Ад уменьшается в ряду  $IX > X > VIII > VII$ . Полученные результаты обсуждены на основе механизма Ад, включающего в себя образование водородных связей. Особенности Ад I—VI из VII объяснены влиянием растворимости на Ад.

5Б799. Об адсорбции полония на целлюлозе и стекле. Tauber R., Schönfeld T. Über die Adsorption von Polonium an Zellulose und Glas. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 3, 222—227 (нем.; рез. англ.).—Изучена адсорбция (Ад) Po из  $3 \cdot 10^{-11}$ — $3 \cdot 10^{-10}$  М р-ров на целлюлозе (Ц) и стекле в зависимости от pH и наличия электролитов в р-ре. Кривые зависимости Ад от pH имеют различный вид для различных конц-ий Po. Для  $3 \cdot 10^{-11}$  М имеется максимум Ад на Ц при pH  $\approx 2.5$ . Прибавление  $Ba(NO_3)_2$  до 0,1 М при pH 3,2, pH 4,2 и  $3 \cdot 10^{-11}$  и  $1.5 \cdot 10^{-10}$  М не оказывает заметного влияния на Ад. Наоборот, прибавление  $La(NO_3)_3$  до 0,3 М увеличивает Ад на Ц при pH 2,0 и снижает при pH  $\geq 2.8$ . Ад на стекле при прибавлении  $La(NO_3)_3$  при pH 4,0 возрастает. На основе полученных данных обсуждены механизм Ад и состояние Po в р-ре. Сделан вывод о преобладании колл. состояния Po и происходящей Ад радиокolloидов при pH  $> 1.5$ . Это утверждение противоречит установившемуся мнению (РЖХИМ, 1960, № 9, 33928) о преобладании ионного состояния Po и непообмененной Ад в интервале pH 1—4.

А. Русанов  
5Б800. Адсорбция катионов осадком оксиацетата железа. Брежнева Н. Е., Озиранер С. Н., Розанова В. Н. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 8, 1866—1871 (рез. англ.).—Радиометрическим методом исследована Ад катионов Sr, Ce и Zr из нитратных р-ров в интервале pH 1,8—5,0 на осадке оксиацетата Fe (I). Установлено, что осадок I независимо от значения pH в указанном интервале выпадает в форме  $[Fe_3(CH_3COO)(OH)_6]$ . Для установления структуры осадка I и ее зависимости от pH использованы оптико-микроскопич. исследования в неполяризованном и поляризованном свете, электронная микроскопия и электронография. Обнаружены игольчатые образования порядка  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  см, уменьшающиеся с ростом pH. Изотермы Ад Sr, Ce и Zr на I описываются ур-нием Фрейндлиха  $q = Ac^{1/n}$ , где n не зависит от pH р-ра и составляет для Sr, Ce и Zr соответственно 1,50, 1,26 и 1,84; А является функцией pH и уд. поверхности осадка. Зависимость Ад Ce и Zr от pH р-ра выражается S-образными кривыми, причем сильное возрастание Ад в области pH 2,2—3,5 соответствует резкому изменению уд. поверхности осадка. Ад Sr мало зависит от pH.

А. Русанов  
5Б801. Изучение адсорбции ионов на платинированном угле путем смены газовой атмосферы. Мосевич А. Н., Никольский Б. П., Парамонова В. П., Мордберг Е. Л. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 1900—1906 (рез. англ.).—Сконструирован прибор, позволяющий исследовать адсорбцию (Ад) и десорбцию ионов активированным платинированным углем в одной и той же пробе р-ра путем смены газовой атмосферы (водородной на воздушной или наоборот). Опыты по адсорбции ионов  $Cs^+$  и  $Bg^-$  показали, что Ад этих ионов носит электростатич. характер: наблюдает-

ся воспроизводимость Ад и десорбции при смене газовой атмосферы и линейная (в пределах точности опыта) зависимость от pH. Присутствие в р-ре постороннего иона  $Na^+$  снижает Ад ионов  $Cs^+$  на угле в атмосфере  $H_2$  тем больше, чем больше конц-ия ионов  $Na^+$ . Исследованные закономерности Ад ионов на беззольном активированном платинированном угле идентичны с соответствующими закономерностями обмена на катионитах и анионитах.

Резюме авторов  
5Б802. Взаимодействие угля с йодом в водном растворе. Puri Balwant Rai, Singh D. D. Interaction of charcoal with iodine in aqueous solution. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 7, 401—404 (англ.).—Изучено взаимодействие сахарного и кокосового углей с водн. р-рами J (0,05—3,30 н.), содержащими различные конц-ии KJ. Кол-во J, извлекаемое из р-ра углем при стандартных условиях, зависит от природы поверхности угля, и поэтому этот метод не может быть использован для определения уд. поверхности угля. Заметное кол-во навлеченного углем J превращается в  $HJ$ , а соответствующее кол-во кислорода хемосорбируется углем, образуя  $CO_2$ -комплексы. Отмечено, что небольшое кол-во J адсорбируется на всех углях обратно, но обезгаженные при 750—1200° образцы способны также адсорбировать небольшое кол-во J необратимо. Р. А.

5Б803. Сравнительная оценка роли кинетических факторов в динамике адсорбции растворенных веществ на угольном сорбенте. Харин А. Н., Ампилов И. Е. В сб. «Хроматография, ее теория и применение», М., АН СССР, 1960, 267—273.—Исходя из эксперим. результатов по сорбции уксусной и масляной к-т из водных р-ров на угле, оценены относительные значения внешнего  $1/\beta'$ , внутреннего ( $1/\beta''$ ) и продольного ( $D^*/a_1^2$ ) переносов при поглощении в колонках. Установлено, что во всех случаях  $D^*/a_1^2$  составляет не более 5% от суммарного значения  $1/\beta' + 1/\beta'' + D^*/a_1^2$  и сумма  $1/\beta' + 1/\beta''$  играет главную роль, причем при адсорбции уксусной к-ты относительная роль внутреннего переноса больше (доходит до 98%), чем для масляной, где она не превышает 41% при тех же условиях. Большое значение внешнего переноса для масляной к-ты объясняется ее большим молекулярным весом.

Л. Дмитренко  
5Б804. Упрощенный метод для измерения удельной поверхности по адсорбции газа. Naull R., Dümbgen G. Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption. «Chem.-Ingr. Techn.», 1960, 32, № 5, 349—354 (нем.; рез. англ., франц.).—Для быстрого приближенного определения уд. поверхности предложен упрощенный метод измерения адсорбции  $N_2$ , не требующий применения вакуумной техники и применимый в широком диапазоне величин поверхности. Высушенный образец продувается  $N_2$ , затем поток  $N_2$  перекрывается, сосуд с образцом и второй такой же сосуд погружаются в жидкий  $N_2$ . Адсорбция определяется по понижению давления и по разности давлений между сосудами. Объем адсорбционного сосуда и навеска образца подбираются так, чтобы равновесное давление равнялось  $\sim 0.25$  от насыщенного. Поверхность вычисляется по БЭТ методом одной точки. Предлагаемый метод дает результаты на 5—40% ниже, чем стандартные определения поверхности по адсорбции  $N_2$  и Kr.

А. Клячко  
5Б805. Влияние пропитки адсорбентов на рассеяние рентгеновских лучей при малых и промежуточных углах. Сериков А. С. Влияв просочения адсорбентів на розсіяння рентгенівських променів при малих та проміжних кутах. «Укр. фіз. ж.», 1960, 5, № 3, 408—412 (укр.; рез. русск., англ.).—Изложены эксперим. данные изменения кривых интенсивности в области промежуточных и частично малых углов рассеяния рентгеновских лучей для активного угля и силикагеля в зависимости от их пропитки парами воды и  $CCl_4$ .

Резюме автора



**55806.** Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. V. Применение различных методов для изучения структуры переходных и макропор активных углей. Дубинин М. М., Вишнякова М. М., Жуковская Е. Г., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Сарахов А. И. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 9, 2019—2029 (рез. англ.).—Исследована пористая структура активных углей с развитой переходной пористостью путем применения различных методов: сорбция паров бензола и азота, вдавливания ртути и электронной микроскопии. Интегральные кривые распределения объема переходных пор активных углей по эффективным радиусам, вычисленные из опытов сорбции паров бензола и вдавливания ртути, вполне удовлетворительно совпадают. Несколько худшее количественное соответствие показывают интегральные кривые, найденные из опытов с азотом. Электронно-микроскопические наблюдения качественно подтверждают результаты сорбционных и порометрических измерений. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, № 13, 42741. Резюме авторов

**55807.** Пористая структура активных углей. 8. Изменение распределения пор по радиусам. Tsuruzumi A. Kie. «Nihon kagaku daishi, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem Sec.», 1960, 81, № 6, 870—874, A 63 (японск.; рез. англ.).—Исследована пористая структура углей, полученных обработкой угля, изученного ранее, полимером винилхлорида. На кривых распределения объемов пор по радиусам имеются три максимума, так же как и для исходного угля. Измерения максимума, отвечающего переходным порам, по адсорбции бензола и по вдавливанию ртути не совпадают между собой. Уг-ние Дубинина в некоторых случаях выполняется, а в других не выполняется. Такие различия в адсорбции могут происходить от различного соотношения размеров молекул и радиусов пор. Сообщение 7 см. РЖХим, 1960, № 17, 68805.

**55808.** Влияние тихого разряда на адсорбционные свойства древесных углей. Часть I. Адсорбция ксиолов и красящих веществ. Gupta Prakash Chandra. Influence of silent electric discharge on the adsorptive properties of charcoals. Part I. Adsorption of acids, bases and colouring matters. «Indian J. Appl. Chem.», 1960, 23, № 4, 1—2 (англ.).—Изучена адсорбция HCl, (COOH)<sub>2</sub>, КОН и KMnO<sub>4</sub> из 0,1 п. воды. р-ров и метиленовой голубой из 0,1%-ного р-ра на образцах обычного древесного угля (ДУ) и активированного угля Мерка (АУ), подвергнутых действию тихого разряда (3—4 кВ) в течение 10 час. При таком воздействии адсорбционные свойства АУ практически не меняются. В случае ДУ адсорбция изученных в-в возрастает вследствие возможного удаления адсорбированных молекул O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> в результате действия разряда.

**55809.** Влияние агрегации частиц кварца при измельчении на его адсорбционные свойства. Киселев В. Ф., Красильников К. Г., Ходаков Г. С. «Докл. АН СССР», 1960, 130, № 6, 1273—1276.—Путем дробления кристаллов кварца в вибромельнице в присутствии избытка воды получен образец 1, часть которого после сушки подвергалась дополнительному помолу в сухом состоянии (образец 2). Уд. поверхность порошков, определенная из изотерм адсорбции паров N<sub>2</sub> по БЭТ, составила для образца 1 53, а для образца 2 35,4 м<sup>2</sup>/г. Сравнение изотерм адсорбции паров H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub> показывает, что при переходе от образца 1 к образцу 2 адсорбция N<sub>2</sub> падает, а H<sub>2</sub>O растет. Часть поверхности образца 2 становится недоступной для молекул N<sub>2</sub>, оставаясь доступной для молекул H<sub>2</sub>O. Ультрапористость порошков кварца не связана с исходным образцом, а появляется в результате агрегации частиц при сухом помолу. Кратковременный помол агрегированного кварца в воде приводит к дезагрегации частиц. Явление агрегации наблюдается также при сухом помоле корунда, кварцевого стекла и силикагеля.

**55810.** О термических факторах в адсорбционных методах разделения. Жуховицкий А. А., Туркельштауб Н. М. В сб. «Хроматография, ее теория и применение», М., АН СССР, 1960, 253—259.—Дана сравнительная характеристика описанных ранее вариантов применения термич. факторов при газовой хроматографии (РЖХим, 1954, № 13, 32207, 32208; 1955, № 5, 7607; 1958, № 7, 20818). Приведен пример разделения смеси N<sub>2</sub>, предельных и непредельных углеводородов до C<sub>4</sub> на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посредством стационарной хроматографии. Исследовано влияние знака градиента температуры на разделение смеси гексан—циклогексан—пентан и зависимость кониции этана от числа циклов при применении рециркуляционной хроматографии, установки, состоящей из 2 колонок. Б. Анисер

**55811.** Хроматографическое определение изотерм адсорбции газов и удельной поверхности твердых тел. Рогинский С. З., Яновский М. И., Лу Пей-чжан, Газиев Г. А., Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Бражников В. В., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. «Кинетика и катализ», 1960, 1, № 2, 287—293.—Для определения уд. поверхности сорбентов и катализаторов измерены посредством хроматографич. метода (РЖХим, 1959, № 24, 85547; 1960, № 15, 60768 и др.) изотермы адсорбции гептана на образцах MgO, силикагеля, диатомитового кирпича, саж, корунда и нескольких Fe и Ni-катализаторов. Расчет изотерм производился по двум вариантам методики: фронтальному и пропульсивному. Для расчета уд. поверхности пользовались уравнением БЭТ. Опыты проводились на хроматографич. установке с ионизационным детектором, содержащим Rm<sup>147</sup> (РЖХим, 1960, № 3, 9085). Изменение скорости потока газа-носителя почти не влияет на результаты измерения. Найденные величины уд. поверхности (0,1—220 м<sup>2</sup>/г) хорошо совпадают с результатами статич. измерений. Б. Анисер

**55812.** Быстрый хроматографический метод измерения изотерм адсорбции газов и паров. Рогинский С. З., Яновский М. И., Лу Пей-чжан, Газиев Г. А., Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Бражников В. В. Докл. АН СССР, 1960, 133, № 4, 878—881.—См. реф. 55811

**55813.** Роль сорбентов в газовой хроматографии и предъявляемые к ним требования. Туркельштауб Н. М., Жуховицкий А. А., Шварцман В. П. В сб. «Природн. минеральн. сорбенты», Киев, АН УССР, 1960, 78—87.—Рассмотрено влияние свойств сорбентов на эффективность хроматографич. разделения, выражаемую предложенным ранее (РЖХим, 1958, № 7, 20818) критериями разделения. Применение сорбентов высокой емкости при газовой хроматографии целесообразно, так как при увеличении емкости продолжительность анализа возрастает, а разделение не улучшается, напр., критерий K<sub>1</sub> (см. ссылку выше) для разделения этана и пропилена на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти не изменяется при разбавлении адсорбента неактивным речным песком; при разделении пропана и бутана в силикагелях различной емкости критерий также почти не меняется. Для улучшения разделения целесообразно модифицирование сорбентов путем добавления небольших кол-в воды или органич. р-рителей. При газо-жидкостной хроматографии наблюдается оптимальное соотношение между кол-вами твердого носителя и неподвижной фазы (РЖХим, 1958, № 7, 20820). Носитель не должен обладать микропористостью, так как при этом изотермы адсорбции становятся криволинейными. Рассмотрена зависимость разделения смеси углеводородов C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub> от природы неподвижной фазы (вазелиновое масло, дибутилфталат, диметилформамид) при применении диатомита в качестве носителя. Б. Анисер

55814. Хроматографич. метод определения содержания в смеси нескольких компонентов. См. реф. 55813.

55815. Хроматографич. метод определения содержания в смеси нескольких компонентов. См. реф. 55813.

55817. Хроматографич. метод определения содержания в смеси нескольких компонентов. См. реф. 55813.

**55814.** Величины удерживания в газо-жидкостной хроматографии по отношению к стандартному веществу. Smith J. F. Relative G. L. C. retention data using a single standard. «Chemistry and Industry», 1960, № 32, 1024—1025 (англ.).—Для выражения относительных величин времени и объема удерживания  $R$  в широком интервале условий опыта рекомендуется применять в качестве стандарта лишь одно в-во, являющееся членом гомологич. ряда, для которого изучена линейная зависимость  $\lg R$  от числа атомов C. В частности, рекомендуется  $n$ -нонан или для полярных неподвижных фаз  $n$ -амилловый спирт. Из хроматограммы смесей данного в-ва с одним из членов гомологич. ряда, в который входит в-во, принятое за стандарт, определяют  $R$  для данного в-ва по отношению к этому члену и далее по отношению к стандарту. Расхождения  $<0,5\%$ .

**55815.** Газо-жидкостная распределительная хроматография. Влияние длины колонки на эффективность. Wet W. J. de, Pretorius Victor. Gas-vloeistofverdelingschromatografie. Die effek van die kolomlengte op die effektiwiteit. «J. S. Afric. Chem. Inst.», 1960, 13, № 1, 13—18 (африк.; рез. англ.).—Предложенное ранее (РЖХим, 1959, № 1, 636) ур-ние для высоты теоретич. тарелки ( $H$ ) видоизменено с учетом сжимаемости газа-носителя. Используя найденное ур-ние, авторы исследовали зависимость оптимального давления и  $H$  от длины колонки и зависимость  $H$  от давления на входе и на выходе колонки при различной длине колонки. Максим. эффективность колонки достигается для данных параметров опыта при определенном значении давления на входе. В оптимальных условиях  $H$  падает с ростом длины колонки.

**55816.** Зернистый носитель в газо-жидкостной хроматографии. Влияние размера зерен и эффективной толщины пленки жидкости на эффективность колонки. Wet W. J. de, Naarhoff P. C., Pretorius Victor. The granular support in gas-liquid chromatography. The effect of the particle size of the granules and of the effective thickness of the liquid film on the column efficiency. «J. S. Afric. Chem. Inst.», 1960, 13, № 1, 19—26 (англ.; рез. африк.).—Применяя найденное ранее (см. реф. 55815) ур-ние для высоты теоретич. тарелки ( $H$ ) и подставляя в него встречающиеся на практике значения коэф. диффузии, длины колонки, пористости сорбента, коэф. распределения и других параметров опыта, авторы исследовали зависимость  $H$  от линейной скорости газа-носителя при различном давлении и различной длине колонки, от диаметра частиц носителя и от соотношения между толщинами неподвижной фазы и носителя. Результаты, вычисленные по указанному ур-нию, сравниваются с эксперим. данными, найденными авторами и другими исследователями. Показано, что непористые зерна носителя дают лучшую эффективность, чем пористые.

**55817.** Теория и практика непрерывной хроматографии. Бреслер С. Е., Егоров А. И. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 7—16.—Теоретически и экспериментально изучено разделение близких по свойствам в-в (шел. металлов, изотопов) методом непрерывной хроматографии в колонках. Для этого используется несколько колонок одновременно (минимум 3—4). На колонку в форме моно-предшественника подается смесь в-в, образующих зоны длиной десятков или сотен см: вытеснение производится р-ром иона-вытеснителя. При выходе зоны с 1-й колонки она подается на 2-ую (3-ю), а 1-я (2-я) в это время регенерируется, т. е. переводится в форму моно-предшественника и т. д. Таким образом зона проходит сотни метров и при каждом переходе из колонки в колонку производится отбор из концов зоны и подается в промежуточной точке, где концы разделяемых компонентов равна концы-ям таковых в исходной смеси. Теоретич. рассмотрение такого процесса показывает, что в этом случае теория неравновесной хроматографии позволяет получить полное решение задачи даже для нестационарного случая, т. к. основное дифф. ур-ние поддается линеаризации в связи с тем, что константа ионного обмена близка к единице. Полученные теоретич. выводы хорошо согласуются с эксперим. данными авторов по разделению Li и Na и с данными Спеддинга по разделению изотопов азота (РЖХим, 1957, № 6, 18414).

**55818.** Вытеснительно - комплексобразовательная ионообменная хроматография. Елович С. Ю., Попов А. Н. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 183—186.—Приведены выходные кривые вымывания  $\text{Ce}^{3+}$  0,25 М р-ром молочной к-ты из колонок высотой 10 и 20 см. По этим кривым, используя теорию неравновесной хроматографии С. Е. Бреслера, авторы рассчитали значения равновесных сорбционных коэф., удовлетворительно совпавшие со значениями, полученными в статич. опытах.

**55819.** Оксихроматографический метод разделения веществ на колонке. Ольшанова К. М., Щекоткина А. Н. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 383—388.—Описан новый хроматографич. метод разделения в-в, заключающийся в фильтрации р-ра, содержащего смесь восстановителей (BC), через колонку, заполненную тесной смесью носителя и окислителя, или р-ра, содержащего окислителя (Ок), через колонку с BC. Разделяемые в-ва образуют резкие зоны, обнаруживаемые визуально, если продукты окислительно-восстановительной р-ции окрашены. Порядок расположения зон определяется редокс-потенциалами в-в: при разделении смесей BC верхнюю зону образует компонент с наименьшим потенциалом, нижнюю — с наибольшим; при разделении смеси Ок наблюдается обратное явление. Наилучшим носителем для разделения BC является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для разделения Ок — кварцевый песок.

**55820.** Длительный электрофорез на движущемся в обратную сторону носителе. Natelson Samuel, Pincus Joseph B., Annecchiarico Frank J., Schmerzler Emanuel. Continuous antidromic electrophoresis. «Microchem. J.», 1960, 4, № 2, 145—154 (англ.).—Для полного разделения близких по скорости миграции  $U$  соединений с помощью одномерного электрофореза предложен прибор, в котором лента носителя (бумаги и т. д.) непрерывно движется в сторону, обратную миграции в-в, со скоростью  $U$ , так что пятна практически неподвижны. Предложено два варианта аппарата — с охлаждением и без него. В случае охлаждения лента просто протягивается через кювету с инертной жидкостью (четырёххлористым углеродом, октаном и т. д.), куда опущен эмульгатор с охлаждающей жидкостью или водой. Ток подводится с помощью двух роликов, обернутых фильтровальной бумагой, касавшихся движущейся ленты и опущенных в нижнюю часть в электродные сосуды. Приведены примеры полного разделения смесей нескольких аминокислот этим методом.

**55821.** Об определении обменной способности ионообменников. Dima M., Mavrodin Maria. Asupra determinării capacității de schimb a schimbătorilor de ioni. Part. I. Capacitatea de schimb a schimbătorilor de cationi. «Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași Chim.», 1959, 10, № 1, 55—78 (рум.; рез. русск., франц.).—Предложен метод определения обменной емкости катионитов  $m$ , отличающийся от общепринятых колоночных методов тем, что не требуется предварительной очистки катионита от ионов активационного или регенерирующего р-ра (напр., от HCl), механически удерживаемого смолой.  $m$  определяют по убыли концы-н катионов в р-ре электролита после пропускания его через колонку с катионитом, замещенным дру-

гтим катионом (напр., р-р  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{CaCl}_2$  через Н-форму катионита). Полученные этим методом значения  $m$  согласуются с данными обычных методов. Наилучшие результаты получают при использовании р-ров, содержащих двухвалентные катионы с конц-цией  $>0,1$  н.

Г. Елькин

**5Б822.** Выражения для давлений в набухших ионообменниках. Lapanje S. Pressure relations in swollen ion exchangers. «Vestn. Slov. kem. društva», 1959, 6, № 3—4, 53—58 (англ., рез. словенск.).—Рассматривая равновесие набухшего геля ионита с чистой водой, как состояние, в котором тенденции к набуханию и сжатию смолы взаимно скомпенсированы, автор представляет факторы, определяющие ту или иную тенденцию, в виде отдельных «давлений» (Д), обусловленных: 1) смещением полимерных цепей и молекул р-рителя 2) осмотич. эффектом, 3) механохим. эффектом, 4) взаимодействием фиксированных зарядов и противоионов, 5) влиянием поперечной сшивки (факторы 1, 2, 3 — способствуют, факторы 4, 5 — препятствуют набуханию). Выражения для Д выведены на основе теории полизвлектролитных гелей Райса и Харриса (РЖХим, 1957, № 4, 11405). Проведены расчеты Д для Na-формульфополистирольных смол с различной степенью поперечной сшивки. Рассчитанные значения Д по порядку величин близки к значению «давления набухания», используемому в термодинамич. теориях набухания ионитов. Сумма Д незначительно отличается от 0, что, по мнению автора, можно считать за подтверждение теории, учитывая ее полуколич. характер. Г. Елькин

**5Б823.** Иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты. Измайлов Н. А. В сб. «Природы. минералы. сорбенты. Киев», АН УССР, 1960, 88—107.—Рассмотрение ионитов как высокомолекулярных полиэлектролитов приводит к установлению зависимости между параметрами, характеризующими состояние ионообменного равновесия и свойства обменивающихся ионов, ионита и среды. Выведено полное ур-ние для «константы» обмена, из которого как частные случаи могут быть выведены ур-ния Грегора, Самсонова, Бойда — Шуберта — Адамсона, Сакаки — Томохико, Панченко — Горшкова. Анализ ур-ния показывает, что действие учитываемых факторов приводит к непостоянству «константы» ионообмена. Г. Елькин

**5Б824.** Влияние растворителей на ионообменное равновесие на ионитах. Измайлов Н. А. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 83—90.—Изучен обмен ионов  $\text{Cs}^+$  на сульфокатионите КУ-1 и карбоксильной смоле КФУ, а также анионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на анионите НО в присутствии р-рителей с различной основностью: воды (I), метанола (II), гидразингидрата (III) и муравьиной к-ты (IV). Показано, что емкости сорбции  $\text{Cs}^+$  из I, II, IV мало отличаются друг от друга. Емкость сильно возрастает в III, так как из-за высокой основности р-рителя в обмене участвуют группы, слабо диссоциирующие в I, II, III, а именно группы  $\text{OH}$  и  $\text{COOH}$ . Константы обмена  $\text{Cs}^+ - \text{H}^+$  на КФУ наибольшие в II и наименьшие в IV, что находится в соответствии с выводами теории, предложенной автором (см. реф. 5Б823). Влияние р-рителей на обмен  $\text{Br}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  носит обратный характер (наибольшие значения емкостей сорбции и констант обмена получены в случае IV). Обнаружено наличие сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  на анионите НО из III, что указывает на обращение функций ионита в сильноосновном р-рителе. Г. Елькин

**5Б825.** Применение хроматографии для разделения комплексных соединений. Елович С. Ю., Кузьмина Л. Г. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 176—182.—Изучен обмен иона  $\text{Ni}^{2+}$  и комплексных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с этилендиамином на Na-форме катионита КУ-2. Показано, что во всех случаях обмен подчиняется ур-нию Никольского. Данные по определению констант обмена указывают на воз-

можность хроматографич. отделения комплексных соединений  $\text{Ni}$  от свободного  $\text{Ni}^{2+}$ . Приведены примеры подобных разделений, проведенных на колонках различной высоты.

Г. Елькин

**5Б826.** Исследование выходных кривых, как метод изучения состояния вещества в растворе. Парамнова В. И., Колычев В. Б., Алтынов В. И., Мартынов А. В. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 187—191.—Ионный обмен применен для качественного определения различных форм одного и того же микроэлемента в р-ре. Метод состоит в последовательном пропускании исследуемого р-ра через системы катионитовых и анионитовых колонок. Сопоставляя характер выходных кривых, полученных после каждой колонки, можно качественно обнаружить преобладающую форму микроэлемента (катион, анион, колл. частицы), а также различные сочетания указанных форм. Г. Елькин

**5Б827.** К теории разделения редкоземельных элементов хроматографическим методом. Некрасов В. В., Чернева Е. П., Брюханов В. А., Туницкий Н. Н. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 47—55.—Экспериментально изучены причины сильного расширения хроматографич. зон редкоземельных элементов при применении в качестве элюентов р-ров комплексообразователей с низкими значениями рН. Результаты кинетич. исследований и сопоставление их с теорией хроматографии показывают, что основной причиной указанного эффекта является замедление скорости внешней диффузии с понижением рН р-ра комплексообразователя (лимонной к-ты). Внутренняя и продольная диффузии играют второстепенную роль. При проведении разделений макроэлементов на ширине зон сказывается также зависимость коэф. распределения от конц-ции. Влияние этого фактора изучено путем снятия «динамической» изотермы сорбции  $\text{Ce}^{3+}$  смолой КУ-2 (7,5% ДВБ) в присутствии 5%-ной лимонной к-ты. Г. Елькин

**5Б828.** Особенности сорбции дипольных ионов ионообменными смолами. Самсонов Г. В. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 91—99. Приведены результаты опыта, характеризующие особенности сорбции дипольных ионов (ДИ): а) значительно меньшая емкость сорбции ДИ Na-формами сульфокатионитов по сравнению с H-формами, б) наличие максимума на кривой зависимости емкости сорбции ДИ Na-формой смолы от конц-ции  $\text{NaCl}$  в р-ре, в) зависимость коэф. избирательности сорбции ДИ H-формой сульфосмолы от степени ионизации ДИ в присутствии  $\text{H}^+$ -ионов, г) способность ДИ сорбироваться с большой емкостью на карбоксильных смолах в  $\text{H}^+$ -форме. Все эти особенности находятся в соответствии с теорией сорбции ДИ, развитой автором (РЖХим, 1958, № 5, 13940). Эксперим. изучение сорбции ДИ антибиотика альбомидина H-формами карбоксильных катионитов подтверждает концепцию автора о замедленной диффузии ионов  $\text{H}^+$  из смолы, как о причине кинетич. затруднений, возникающих при сорбции обычных ионов упомянутыми смолами. Г. Елькин

**5Б829.** О некоторых закономерностях ионообмена и влиянии структуры ионитов на этот процесс. Салдадзе К. М. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 27—32.—Изучено влияние разбавления и степени поперечной сшивки на обмен равно- и равновалентных катионов (сильно-кислотный катионит КУ-2) и анионов (сильноосновный анионит АВ-17). Показано, что независимо от числа поперечных связей и характера ионогенных групп обмен указанных ионов подчиняется общим закономерностям, вытекающим из закона действующих масс, а именно при разбавлении р-ра, содержащего равно- и равновалентные ионы, происходит преимущественная сор-



ция иона с большим числом зарядов. При сорбции на анионите АВ-17 с различным содержанием ДВБ, степень поглощения  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона из р-ра, содержащего  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы, увеличивается по мере уменьшения числа поперечных связей. Ни разбавление, ни степень спивки не влияют на обмен равновалентных ионов. Продemonстрировано также влияние числа ионогенных групп на величины констант обмена  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$  и набухаемость смолы КУ-2. Г. Елькин

5Б830. О механизме работы фильтрующего слоя ионитовой хроматографической колонки. Мелешко В. П. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 204—208.—Метод послойного расчета использован для выяснения влияния пористой структуры ионитов и изменений набухания зерен ионита в различных р-рах на процессы регенерации и отмычки ионообменных колонок. Проведены расчеты выходных кривых при отмычке колонки от  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водой и при вытеснении воды к-той. Наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и опытных кривых. Г. Елькин

5Б831. К расчету рабочего цикла противоточной ионообменной установки для случая  $N$  равновалентных примесей. Суитт Л. Р. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 38—46.—Исходя из ур-ний материального баланса и изотерм обмена Кера—Никольского выведены выражения для расчета работы ячейки рабочего цикла противоточной системы в установившемся режиме. Найдены условия, при соблюдении которых путем увеличения числа ячеек в рабочем цикле можно за один цикл добиться сколько угодно глубокой очистки р-ра соли от примесей. Г. Елькин

5Б832. Изучение анионного обмена  $\text{U}(6+)$  в растворах сульфатов и карбонатов. Выделение из смесей. Khopkar Shripad M., De Anil K. Anion exchange studies of uranium (VI) in sulphate and carbonate solutions. Separation from mixtures. «Analyst chim. acta», 1960, 23, № 2, 147—151 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследован процесс десорбции сульфатного и карбонатного комплексов  $\text{U}(6+)$  сильнокислотного анионита Дауэкс-21-К различными элюентами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ —в случае сульфатного и  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —в случае карбонатного комплексов). Показана возможность отделения  $\text{U}(6+)$  от важнейших продуктов расщепления. Отделение от  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ . У производится путем сорбции  $\text{U}(6+)$  на анионите в виде сульфатного комплекса, последующей промывки 0,05  $M$  р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и десорбции  $\text{U}(6+)$  0,5  $M$  р-ром  $\text{HClO}_4$ . Путем сорбции  $\text{U}(6+)$  в виде карбонатного комплекса с последующей промывкой 10%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и элюцией 5%-ным р-ром  $\text{NaCl}$  можно отделить  $\text{U}(6+)$  от фосфатов и молибдатов. Г. Елькин

5Б833. Применение ионообменной хроматографии для определения фактора полимеризации циркония в растворах. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Застосування іоніообмінної хроматографії для визначення фактора полімеризації цирконію в розчинах. «Доповіді АН УРСР», 1960, № 5, 646—648 (укр.; рез. русск., англ.).—Исходя из предположения о разрушении полимерных комплексов солей  $\text{Zr}$  при сорбции на катионитах в  $\text{H}$ -форме и о подчинении процесса сорбции закону действующих масс, авторы выводят ур-ние, связывающее фактор полимеризации (ФП) с равновесными величинами емкости сорбции  $\text{Zr}(m)$  и конц-ии  $\text{Zr}$  в р-ре ( $C$ ). Из анализа ур-ния следует, что ФП численно равен тангенсу угла наклона кривой ( $\lg m$ ,  $\lg C$ ) при постоянных конц-иях  $\text{H}^+$  в р-ре и в сорбенте. Описанным методом определены значения ФП в черлохотных р-рах  $\text{Zr}$ : в 0,14 н. р-ре  $\text{HCl}$  величина ФП-1, в н. р-ре ФП изменяется от 2 до 8 при изменении  $C$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  н. Г. Елькин

5Б834. Сорбция изониазида на катионитах в различных формах. Tsuji Akio, Sekiguchi Keiji. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 6, 847—852, A61—A62 (японск.; рез. англ.).—Изониазид (I) количественно сорбируется различными катионными формами смолы Дауэкс 50, подвижные катионы которых ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ ) образуют с I внутрикомплексные соединения. Установлен следующий ряд сродства исследованных катионных форм смолы к I:  $\text{Cu} \gg \text{Ni} \gg \text{Hg}^{2+} \gg \text{H}^+ > \text{Co} > \text{Cd} \gg \text{Zn} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Al}$ , соответствующий ряду устойчивости комплексов этих ионов с I. Емкость катионита по I составляла 1 моль на 1 г-ион 2-валентного металла. I, сорбированный на смоле в формах от  $\text{Cu}$  до  $\text{H}$ , не вымывается водой, от  $\text{Co}$  до  $\text{Al}$ —вымывается. Н. П.

5Б835. Ионообменная сорбция стрептомицина на карбоксильных катионитах в водородной форме. Яхонтова Л. Ф., Савицкая Е. М., Брунс Б. П. В сб. «Хроматография, ее теория и применение», М., АН СССР, 1960, 100—107.—Показано, что сорбция  $\text{Str}^{3+}$  на средне- и слабонабухающих карбоксильных катионитах (КК) протекает с установлением ложных равновесий, связанных с недостаточной проницаемостью КК для  $\text{Str}^{3+}$ . Исследовано влияние добавок нейтр. солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) на сдвиг ложных равновесий. Авторы критикуют точку зрения Г. В. Самсонова (РЖХим, 1957, № 7, 22561), согласно которой медленность сорбции  $\text{Str}^{3+}$  на КК обусловлена малым градиентом десорбирующихся  $\text{H}$ -ионов, а ограниченная емкость КК по  $\text{Str}^{3+}$ —принципиальной недостаточностью части  $\text{COOH}$ -групп в КК для  $\text{Str}^{3+}$ . Обе указанные особенности процесса трактуются однозначно с точки зрения ложных равновесий. Г. Либинсон

5Б836. Электроды из ионообменных смол. Матерова Е. А., Белинская Ф. А. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 144—149.—Исследовано электродное поведение мембран из различных катионитов в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -формах в р-рах  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ .  $\text{H}$ -электроды из сульфосмол, фосфорилированной смолы РФ и карбоксильной смолы КФУ ведут себя как электроды, обратимые по отношению  $\text{H}^+$ -ионам в интервале конц-ий  $\text{HCl}$  0,001—3,5  $M$ .  $\text{Na}$ -электроды из сульфосмол и карбоксильной смолы КБ-4 ведут себя как обратимые по отношению к  $\text{Na}^+$ -ионам при конц-ии  $\text{NaCl} \leq 0,5 M$ . В некотором интервале рН р-ра (2,5—5,0 для сульфосмол, 4,0—7,0 для карбоксильной смолы КРФУ, 3,0—9,0 для смолы РФ) имеется область, где потенциал электрода зависит от наличия как  $\text{H}^+$ , так и  $\text{Na}^+$ -ионов (переходная область).  $\text{Na}^+$ -функция мембранных электродов нарушается уже при небольших добавках к-ты, в то время как  $\text{H}^+$ -функция сохраняется в р-рах, содержащих избыток  $\text{Na}^+$  и небольшие добавки  $\text{Ca}^{2+}$ . Г. Елькин

5Б837. Действие  $\gamma$ -излучения на некоторые иониты. Pešek Miroslav, Krivánek Miloslav, Bednář Jaroslav. Účinky záření gama na některé měnice iontů. «Jaderná energie», 1960, 6, № 8, 267—271 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Исследовано влияние  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на растворимость, набухаемость и обменную емкость катионитов Katex Fextra, FN и S. На основании результатов опытов предложен механизм радиационных изменений в смеси катионита и воды. Дана оценка перечисленных ионитов с точки зрения их радиационной устойчивости. Резюме авторов

5Б838. О влиянии числа поперечных связей на устойчивость сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола по отношению к нагреванию в воде. Салдадзе К. М., Полянский Н. Г., Пашков А. Б. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 77—82.—Показано, что при нагревании смол КУ-2 с разной спивкой в воде при т-рах

110, 150 и 175° падение емкости составляет 1,84, 17,8 и 48,7% соответственно в зависимости от продолжительности нагревания и от процента ДВБ. Характер десульфирования — термич. гидролиз. Рассматривается также изменение других физ.-хим. свойств КУ-2, связанных с десульфированием. Г. Либинсон

См. также: Адсорбция 5Б615, 5Б617, 5Б618, 5Б619, 5Б753, 5Г109, 5Д11, 5Е32, 5И89, 5И90, 5И91, 5И92, 5И187, 5И188, 5И325, 5И357, 5К26, 5К296. Поверхностное натяжение, смачивание 5К243. Хроматография 5Б460, 5Д10—5Д12, 5Д14, 5Д34, 5Д44, 5Д45, 5Д86, 5Д90, 5Д151, 5Д152, 5Д163—5Д165, 5Д174, 5Д187, 5Д193, 5Е58—5Е60, 5И292, 5И294, 5Л283, 5Л284, 5Л294, 5Л298, 5С29, 5С50, 5С53, 5С54. Электрофорез 5Л284, 5С30, 5С135. Ионный обмен 5Г109—5Г111, 5Д13, 5Д39—5Д41, 5Д43, 5Д51, 5Д115, 5Д125, 5Д138, 5Д141, 5Л270

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор Н. А. Фукс

5Б839. Коагуляция, оптическая абсорбция и фотопроводимость коллоидных центров галогенидов щелочных металлов. Doyle W. T. Coagulation, optical absorption and photoconductivity of colloid centres in alkali halides. «Proc. Phys. Soc.», 1960, 75, № 5, 649—663 (англ.).—Обзор. Библ. 58 назв.

5Б840. Оценка полидисперсности на основании рефрактометрических измерений свободной диффузии. Теория и практическое применение. Iso Kojiro. «Nihon Kagaku daishi, Nippon Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 698—701, А50 (японск.; рез. англ.).—Выведено уравнение для  $n$ -компонентной системы, в котором высота максимума диффузионной кривой связана с константами диффузии и концентрациями компонентов. Эксперим. проверка уравнения на трех типичных двухкомпонентных системах KCl — сахароза, сахароза — глицин, альбумин плазмы крови быка — сахароза (все в водн. р-ре) показала, что уравнение может быть использовано для оценки полидисперсности по диффузионной кривой, полученной для неизвестной системы. Д. Фридрихсберг

5Б841. Определение размера частиц радиоколлоидов полония. Lindner R., Reinhardt H., Liljezin J. O. Bestimmung der Größe von Polonium-Radiokolloidteilchen. «Z. Naturforsch.», 1960, 15a, № 7, 643—644 (нем.).—Определен радиус  $r$  частиц радиоколлоидов Po с помощью измерения коэф. диффузии  $D$  через капилляр с дальнейшим расчетом по ф-ле Эйнштейна. При  $pH\ 0\ D = 0,9 \cdot 10^{-5}\ \text{см}^2\text{сек}^{-1}$  и хорошо согласуется с данными Панета, полученными методом диффузии через мембрану, однако в области  $pH\ 6-7$  диффузия практически не обнаружена вследствие ничтожной величины  $D$ , а также адсорбции Po на капилляре. Предложена методика определения  $D$  и  $r$  по величине адсорбции Po на стенке капилляра. Найденная величина  $r$  при  $pH\ 6,55$  равна  $1,6 \cdot 10^{-4}\ \text{см}$ . Ю. Чернобережский

5Б842. Диффузия и седиментация в любых жидких системах. Naase R. Diffusion und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1960, 25, № 1—2, 26—38 (нем.).—Исходя из ур-ния классич. термодинамики, автор развивает обобщенную теорию седиментационного равновесия и седиментационного переноса, приложимую к любым, как бинарным, так и многокомпонентным жидким системам, включая  $p$ -ры простых и макромолекулярных электролитов. Связь между коэф. седиментации и диффузии и соответственно ф-лы для расчета мол. веса (представляющие собой обобщение известной ф-лы Сведберга) автоматически вытекают из термодинамич. рассмотрения. Сформулирован также критерий, позво-

ляющий установить, в каких случаях связь между различными коэф. переноса может быть выведена на основе простого термодинамич. анализа.

С. Френкель  
5Б843. Диэлектрическое и реологическое исследование анизотропных структур Na-смазки. Дейнега Ю. Ф. Диелектричне і реологічне дослідження анізотропних структур Na-мастила. «Доповіді АН УРСР», 1960, № 5, 655—658 (укр.; рез. русск., англ.).—С помощью измерений диэлектрич. проницаемости при деформировании анизотропных структур пластичной Na-смазки исследованы процессы дезориентации в переориентации частиц дисперсной фазы в условиях перехода от упругих деформаций через предел прочности к установившемуся течению. Дезориентация кристаллитов мыла начинается под действием теплового движения в процессе пластичного течения до перехода через предел прочности и заканчивается при достижении установившегося вязкого течения. Переориентация частиц дисперсной фазы повышает предел прочности констатина, изменяя форму кривой зависимости диэлектрич. проницаемости — время при исследовании кинетики развития напряжения сдвига при постоянной скорости деформации.

Резюме автора  
5Б844. Взаимодействие в водных растворах. III. К статической термодинамике коллоидных электролитов. IV. Рассеяние света коллоидными электролитами. Stigter D. Interactions in aqueous solutions. III. On statistical thermodynamics of colloidal electrolytes. IV. Light scattering of colloidal electrolytes. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 7, 838—842 (англ.).—III. В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1960, № 23, 91688), основанной на статистич. теории Макмиллана-Майера-Хилла изучается мембранное равновесие Доннана. Выражения для осмотич. давления коллоида и коэф. распределения 1-1-валентного электролита представляются в виде рядов по степеням концентрации. Выводятся основные соотношения между вириальными коэф. колл. р-ра и хим. потенциалом ионов в приближении термодинамики обратимых процессов. Для сферич. мицелл с поверхностью двойным слоем модели Доннана, Дебая-Хюккеля и Гуи приводятся аналитич. и графич. зависимости вириальных коэф. от заряда колл. иона. Указывается, что в случае высокого заряда модель Доннана и Дебая является неприменимой. Ур-ние Пурсона-Большмана в приближении указанных моделей дает самосогласованное решение. В модели Гуи учтены лишь парные взаимодействия между двумя частицами и ионом приводит к значительным ошибкам в значениях вириальных коэф. Ю. Плинер

IV. Рассеяно рассеяние света в тернарной системе: электронейтральный колл. электролит — подложивающий электролит (типа 1—1) — вода. Показано, что в стандартном разложении функции Дебая (т.е. обратной приведенной избыточной мутности, умноженной на оптич. константу  $H$ ) по степеням концентрации коллоида коэф. трех первых членов непосредственно связаны с вириальными коэф. Доннана-Хюккеля. Подстановка этих коэф. в разложение дает правильные (согласующиеся с опытом) результаты для коэф.  $p$ -ров, в которых преобладают эффекты заряда, а не поляризация и асимметрия рассеянного света не имеют места. Теория проверена по литературным данным для иононного сывороточного альбумина.

С. Френкель  
5Б845. Исследование взаимной коагуляции золь. I. Изменения электропроводности золь ферроцианида алюминия и хрома. II. Изменения активностей  $H^+$  и  $\zeta$ -потенциала при взаимодействии золь гидроксидов алюминия и хрома с золь ферроцианида. Mirza Aijaz Beg, Wahid U. Malik. Studies on the mutual coagulation of sols. Part I. Changes in the

conduct addition minimum. and zel and zel ferrocyu № 6, электро 7-потен ферроци Измере осадко тически объемн ходом к увели 4н наблюд коагули предст коагули ами ос 5Б846 систем. tion of 313—321 чена во нового но, что стигая нудя. Т частичн рагури с ур-ли 1939, 35 куренци тально совпада чивости коэф. дн не се гидрофи быт об Ф и деф vic Sl ization 1960, 10 ловия с го Au<sup>198</sup> творяло к-т Нау главоко Устойч распре троллиру центриф сущстви I на 1 л 0,004%—н Бишопа. I полик SOOH-г (5,8 мг/л 5Б848. чем по лик Л. (англ.).— (III) пр песа, м III уме сности яется м

conductivity of copper ferrocyanide sol by the gradual addition of hydrous oxide sols of aluminium and chromium. Part II. Changes in the  $H^+$  and  $Cl^-$  activities and zeta potential during the interaction of aluminium and chromium hydroxide sols with that of copper ferrocyanide. «Proc. Nat. Acad. Sci. India», 1959, A28, № 6, 316—319; 320—323 (англ.). Изучены изменения электропроводности  $\kappa$ , активностей ( $a$ )  $H^+$  и  $Cl^-$  и  $\zeta$ -потенциала в процессе взаимной коагуляции зольей ферроцианида  $Cu$  (I) и гидроокиси  $Al$  (II) или  $Cr$  (III). Измерения производились в жидкости (золе) над осадком:  $\zeta$  — сразу после смешивания (электрофоретически), а  $\kappa$  и  $a$  — на следующий день. С увеличением объемной доли золя I в смеси  $\zeta$  уменьшался с переходом от положительных значений к отрицательным,  $\kappa$  увеличивалась для I + II и уменьшалась для I + III,  $a_{H^+}$  и  $a_{Cl^-}$  уменьшались. При этом в смеси I и III наблюдался небольшой подъем  $a_{H^+}$  после зоны полной коагуляции. Полученные результаты подтверждают представление об освобождении противоионов при коагуляции, сопровождающемся их адсорбцией частицами осадка.

Д. Фридрихсберг

5Б846. Ограниченная флокуляция коллоидных систем. Gillespie Thomas. The limited flocculation of colloidal systems. «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 4, 313—320 (англ.). — С помощью ультрамикроскопа изучено во времени  $t$  флокуляция (Ф) стирол-бутадиенового латекса (Л) в р-рах метилцеллюлозы. Показано, что конц-ия частиц Л уменьшается с ростом  $t$ , достигая некоторой предельной величины, отличной от нуля. Такое явление автор называет ограниченной или частичной Ф. Полученные результаты, а также литературные данные находятся в хорошем соответствии с ур-нием Гудина (Goodeve C. F. «Trans. Farad. Soc.», 1939, 35, 342), учитывающим одновременно и конкуренцию процессов Ф и дефлокуляции. Экспериментально найденные значения константы скорости Ф совпадают с вычисленными на основе теории устойчивости колл. систем (с использованием значений коэф. диффузии и радиуса защищенных частиц). Явление сенсбилизации — стабилизации при действии гидрофильных коллоидов на гидрофобные — может быть объяснено изменением в соотношении процессов Ф и дефлокуляции.

Ю. Чернобережский

5Б847. Стабилизация коллоидного  $Au^{198}$ . Veljko V. Slobodanka R. Stevović Jelica V. Stabilization of the colloidal  $Au^{198}$ . «Bull. Inst. Nucl. Sci.», 1960, 10, 75—86 (англ.; рез. русск.). — Исследованы условия стабилизации конц. (0,4%) золя радиоактивного  $Au^{198}$ , широко применяемого в медицине.  $Au^{198}$  растворялось в смеси  $HNO_3 + HCl$ . После испарения этих к-т  $HAuCl_4$  растворялась в воде и восстанавливалась глюкозой в щел. р-ре в присутствии желатин (I). Устойчивость золя характеризовалась постоянством распределения активности по высоте пробирки, контролируемым Г.—М.-счетчиком в процессе вращения центрифуги (13800 об/мин). Защитное действие в присутствии 0,2 M NaCl достигается при отношении 4 мг I на 1 мг  $Au$ , т. е. в 100 раз большем, чем в случае 0,004%-ного золя в соответствии с правилом Бертона — Бишопа. Устойчивые золи получены также при замене I поликарбонатными к-тами с близко расположенными  $COOH$ -группами: лимонной (4 мг/мг  $Au$ ) и щавелевой (5,8 мг/мг  $Au$ ).

Д. Фридрихсберг

5Б848. О потенциале протекания при осциллирующем потоке жидкости в пористой диафрагме. Гореллик Л. В. «Коллоидн. ж.», 1960, 22, № 4, 393—397 (рез. англ.). — Выведена ф-ла для потенциала протекания (ПП) при градиенте давления и ускорении скелета песка, меняющемся по закону гармонич. колебаний. ПП уменьшается с увеличением частоты колебаний и скорости течения жидкости. Это уменьшение определяется модулем комплексной частотной функции. Аргумент

мент частотной функции дает отставание по фазе колебаний градиента ПП от колебаний градиента давления и ускорения скелета пористого тела. Создана установка для измерения ПП при осциллирующей скорости фильтрации, при помощи которой исследованы зависимости ПП от ускорения и частоты колебаний скелета песка.

Резюме автора

5Б849. Удельная теплоемкость коллоидов. Часть II. Влияние концентрации коллоида. Часть III. Влияние температуры. Phansalkar Gurudas R. Specific heat of colloids. Part II. Influence of colloid concentration. Part III. Influence of temperature. «J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ.», 1959—1960 (1959), 9, № 2, 55—59; 60—62 (англ.). — II. Зависимость уд. теплоемкости  $s$  от конц-ии ( $C_p$ ) зольей  $As_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Sb_2S_3$  (I), молибденового голубого (II) и берлинской лазури выражается ур-нием  $s = a_0 + a_1 C$ , где  $a_0$  и  $a_1$  — константы. Для зольей I и II найдены положительные значения  $a_1$ , а для остальных — отрицательные. Абс. величины  $a_1$  увеличиваются с уменьшением  $C$  и ростом т-ры. Полученные  $a_1$  (от —0,0009 до —0,0077) являются промежуточными между значениями, характерными для истинных р-ров электролитов (от —0,008 до —0,010) и неэлектролитов (от —0,002 до —0,0065). В отличие от предыдущей работы (часть I, РЖХим, 1960, № 18, 72748) измеренные  $s$  оказываются меньше вычисленных. Рассматривается влияние конц-ии дисперсной фазы, степени дисперсности и электрич. поля вокруг частиц.

III. Изучено влияние т-ры  $t$  в интервале 20—40° на  $s$  тех же зольей;  $s$  увеличивается с ростом  $t$ . Это явление нельзя объяснить влиянием  $t$  на среды (воды), поскольку она остается практически постоянной. Автор проводит аналогию между золями и газами, у которых  $s$  при постоянном объеме также увеличивается с возрастанием  $t$ . Отношение  $s$  при данной  $t$  к абс. т-ре практически постоянно и не зависит от хим. природы дисперсной фазы.

И. Карпова

5Б850. Образование и старение осадков. XLVII. Исследование условий образования частиц сульфата свинца максимального размера. Riet B. van't, Kolthoff I. M. Studies on formation and aging of precipitates. XLVII. Maxima in particle size of lead sulfate formed under various conditions. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 8, 1045—1047 (англ.). — Определены критич. конц-ии р-ров  $Pb(ClO_4)_2$  и  $Na_2SO_4$  (или  $K_2SO_4$ ), при сливании которых (в равных объемах) образуются частицы  $PbSO_4$  с максим. длиной ( $l \approx 35 \mu$ ). Исследованы соотношения  $Pb^{2+}/SO_4^{2-}$  — от 46 до 0,2 в водн. и водноэтанольных р-рах. Произведения активностей  $a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$ , вычисленные для условий критич. пересыщения, с учетом ассоциации ионов, образования ионных пар и гидролиза, оказываются почти постоянными ( $3,6—5,0 \cdot 10^{-10}$ ) и превышают более чем в 200 раз величину  $a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$  в насыщ. р-ре ( $1,65 \cdot 10^{-8}$ ) при той же т-ре и составе р-рителя. Сообщение XLVI см. РЖХим, 1960, № 3, 8530.

Д. Фридрихсберг

5Б851. Методы фототурбидиметрического титрования. Исследование системы  $PbSO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ . Подобед Н. Д., Карпушева А. Г. «Уч. зап. Сталингр. гос. пед. ин-та», 1959, вып. 9, 267—271. — Исследована зависимость светопоглощения ( $E = \lg I_0/I$ ) суспензий (Сп)  $PbSO_4$  от времени  $t$  и конц-ии ( $C$ ) спирта. Сп различались порядком приливания: 1) к р-ру  $H_2SO_4$  приливались вода + спирт, затем р-р  $Pb(NO_3)_2$ , 2) обратный порядок. После сливания ( $t = 0$ )  $E$  измерялась в фотокolorиметре ФЭК-М. Кривые ( $E, C$ ) дают максимум при  $C = 30\%$  в обоих случаях. Кривые ( $E, t$ ) для Сп1 проходят через максимум ( $t \approx 5$  мин.) при  $C$  от 0 до 30% и непрерывно возрастают при  $C > 30\%$ . Для Сп2  $E$  увеличивается с ростом  $t$  при  $C = 0$ . При  $C > 35\%$  кривые параллельны оси  $t$ , что указывает на устойчивость Сп. И. К.



**5Б852.** Исследование смесей золь Людоке методом рассеяния под малыми углами. Bragg Robert H., Corvin Irene, Buttrey John W. Small angle scattering investigation of Ludox mixtures. *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, № 7, 1183—1187 (англ.).—Измерено рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами от кварцевых золь Людоке со средними размерами частиц 90 и 190 А, смешанных в различных пропорциях. Анализ угловых распределений интенсивности в приближении Гинье, дающий электронный радиус вращения, подтвердил, что эта характеристика чувствительна к максим. размерам частиц, присутствующих в смеси. Оценка полидисперсности производилась на основе расчета полной поверхности взвешенных частиц. Этот параметр, вычисляемый по участку кривой рассеяния, соответствующему сравнительно большому углу, напротив, чувствителен к миним. размерам присутствующих в смеси частиц. Предложен простой графоаналитич. метод для оценки пределов (точнее, положения максимумов) мультимодального распределения размеров в поли- или гетеродисперсной смеси частиц. С. Френкель

**5Б853.** Определение размеров частиц в золях бромида серебра методами светорассеяния. Meehan E. J., Beattie Willard H. Determination of particle size in silver bromide sols by light scattering. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, № 8, 1006—1016 (англ.).—Средние диаметры  $d$  частиц устойчивых золь AgBr (порядка 0,1—0,2  $\mu$ ) определялись шестью различными методами светорассеяния (уд. мутность  $M$ , интенсивность рассеяния, дисимметрия  $D$ , отношение поляризации  $I$ , ур-ние Цимма — Дендлайкера, экстраполяция к бесконечной длине волны). Результаты интерпретировались при помощи теории Ми. Рассмотрена зависимость светорассеяния от полидисперсности, и указаны способы выбора правильного типа усреднения (т. е. показателя степени, с которым  $d$  входит в усредненную величину) в зависимости от характера распределения и отношения показателя преломления частиц к среде. Найденные средние  $d$  совпадают в пределах 10% со значениями, полученными при помощи электронного микроскопа. Для золь с известной конц-ей лучшие результаты дает метод  $M$ ; если конц-я неизвестна, рекомендуются методы  $D$  и  $I$ . Д. Фридрихсберг

**5Б854.** Влияние строения углеводородов на сольбилизацию их в растворах натриевых мыл предельных жирных кислот. Демченко П. А., Думанский А. В. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 374—375.—Установлено, что сольбилизация (Сб) углеводородов (УВ) в р-рах мыл жирных к-т (гомологи  $C_7$ — $C_{18}$ ) сильно зависит от молекулярного строения УВ и длины  $l$  цепей молекул солилизатора. Сб увеличивается с ростом  $l$  по мере перехода от УВ парафинового ряда к ароматическим, так что по способности сольбилизироваться УВ можно расположить в ряд: октан < гептан < этилбензол < о-ксилол < стирол < толуол < бензол. Полученные результаты истолкованы на основе соображений, высказанных авторами ранее («Колл. ж.», 1952, 14, 164). А. Таубман

**5Б855.** Зависимость нормальных и сдвиговых напряжений от величины деформации при переходе от состояния покоя к стационарному течению геля нафтената алюминия. Трапезников А. А., Морозов А. С., Петриж Г. Г. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 637—640.—Исследовано развитие нормальных напряжений  $P_n$  в зависимости от величины деформации  $\epsilon$  при непрерывном переходе от состояния покоя к стационарному потоку в 2%-ном геле нафтената Al (в отличие от работ авторов, изучавших  $P_n$  только при стационарном течении). Проводилось одновременное измерение  $P_n$  и сдвигового напряжения  $P_\tau$  на реограмметрич. приставке к

эластовискозиметру, основанной на комбинации нунус — диск. Показано, что кривые  $(P, \epsilon)$  для  $P_n$  и  $P_\tau$  имеют по 2 максимума. Первый максимум  $P_n$  отвечает средней части спадающей части кривой  $(P_\tau, \epsilon)$ . Вторые максимумы  $P_n$  и  $P_\tau$  меньше по величине, чем первые, появляются при одной и той же величине деформации. Т. Шалопалкина

**5Б856.** Коллоидно-химические исследования бензилиденных производных многоатомных спиртов. VI. Превращение золь в гель и экзотермические явления в геле дибензилиден- $d$ -сорбита. Endo Fumio. «Якугаку дзасси, Jakugaku zasshi; J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1505—1509 (японск., рез. англ.).—При изучении желатинизации бензилиден- $d$ -сорбита (I) в различных р-рителях установлено различие в т-рат коагуляции и дефлокуляции во время перехода золь-гель. При желатинизации выделяется тепло, что установлено из кривых охлаждения р-ров I в спиртах нитробензоле и диоксане. Сообщение В см. РЖХим. 1960, № 8, 30193. Резюме автора

**5Б857.** Гели вольфраматов. Часть I. Время схватывания геля вольфрамата железа и изменения вязкости, электропроводности и концентрации ионов водорода при переходе золь-гель. Malik Wahid U. Ali S. A. N. w. a. r. Studies on tungstate gels. Part I. Time of setting of ferric tungstate gel and variations in viscosity, conductivity and hydrogen ion concentration during sol-gel transformation. «Kolloid-Z.», 1960, 170, № 1, 35—38 (англ., рез. нем.).—С помощью диализа продуктов р-ции, полученных смешением 0,1 М вольфрамата Na и 1,0 М FeCl<sub>3</sub>, приготовлены золи вольфрамата Fe, переходящие в гель при продлении диализа. Время схватывания  $t$  зависит как от времени диализа  $\tau$ , так и от соотношения  $WO_4^{2-}/Fe^{3+}$ . Определены изменения вязкости  $\eta$  и электропроводности  $\lambda$  при схватывании, причем первые выражены более отчетливо. На графиках зависимости  $lg t$ ,  $lg \eta$  и  $lg \lambda$  от  $\tau$  имеются большие линейные участки, указывающие на тиксотропную природу полученных гелей. Изменения pH при этом невелики. Резюме автора

**5Б858.** Пептизация алюмокремневого геля в жидком стекле. Ремизов В. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 8, 73—78.—В жидком стекле при 20° изучена пептизация алюмокремневыми гелями разного возраста (от двух часов до двух суток), приготовленных при разных pH (7—10). Из результатов хим., калориметрич. и нефелометрич. исследований проб золь следует, что скорость пептизации обратно пропорциональна глубине синерезиса и что дисперсность золь уменьшается с возрастом геля. И. Гуревич

**5Б859.** Два типа пеногасителей и их совместное действие. Okazaki Satiko, Sasaki Tsunetsuka. Two types of antifoamers and their cooperating action. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 564—565 (англ.).—Рассмотрено совместное действие ингибиторов процесса пенообразования (РЖХим, 1959, № 1, 664) и разрушителей пены. Для этой цели брались р-ры смеси тех и других в весовом соотношении 1:1. В качестве разрушителей пены применены изомамный и этиловый спирты и этилацетат, в качестве ингибиторов — водорастворимое силиконовое масло. Кашир-ра, содержащего указанные в-ва, обладает как ингибирующим, так и разрушающим действием на пену, полученные из р-ров сапонина или додецилсульфата Na. Эффективность действия зависит не только от примененных ингибитора и разрушителя, но и от состава пенообразователя. В. Музыкин

**5Б860.** Гашение колебательного движения молекул пленками. Burcik Emil J., Newman Robert C. The damping of vibratory motion by soap films. «J. Colloid Sci.», 1960, 15, № 4, 383—385 (англ.).—Исследовано затухание колебаний спиральной цилиндрич.

пружинн. пленки. В д-у колебл. которая пленок. I. возрастает мум и изменение диффузии поверхность тел и д-у о механизме нении эт. 5Б861. спиртов. alcohol s. lurgis, 19 пены, по санала (20 духа (20 величине лучаемой стигают метстве радела р. наименьш

5Б862. дах. К у с менение М., 1960, скорость конц-и 1,25 Мгц. и для Сп с размер остальных ной С пл диспертиг полученные дами, соеются с р адитивно согласует. Для 65%

5Б863. дах. Х л е «Примене М., 1960, частотой (конц-ии парафина адрной с расчете и для отде. результаты ности  $\eta$ , адитивно 8Б864. амальсиях «Пр. Урал. № 8—С п эффективн бензол — ническим нении фт. ала А у нен метод. 5Б865. станти ра нсисхи о полите: 1960, № 8,

пружины при наличии между витками ее мыльной пленки. Определяя при помощи кино съемки амплитуду колебаний, можно определить величину декремента, которая дает возможность судить о пластич. свойствах пленок. Гасящие свойства пленок лаурата Na сначала возрастают с ростом конц-ии, проходят через максимум и снова падают, что авторы объясняют динамич. изменением поверхностного натяжения и скоростью диффузии поверхностно-активного в-ва из объема в поверхностную пленку и обратно. Метод весьма чувствителен и дает возможность с большой точностью судить о механич. свойствах поверхностных пленок и об изменении этих свойств во времени.

**5Б861. Поверхностные характеристики растворов спиртов.** Notevarg T. Surface characteristics of alcohol solutions. «Tidsskr. kjemi, bergvesen og metallurgi», 1960, 20, № 5, 99—106 (англ.).—Высота столба пены, полученной барботированием через р-ры *n*-гексанола (I), возрастает со скоростью пропускания воздуха ( $20\text{--}62\text{ см}^3/\text{мин см}^2$ ) и стремится к предельной величине. Пенообразующие свойства и стойкость получаемой пены являются функциями конц-ии I и достигают максим. значений при 250 и 500 мг/л соответственно. Предельная адсорбция I на поверхности раздела р-ра с воздухом равна  $5,76 \cdot 10^{-10}\text{ моль/см}^2$ , а наименьшая молекулярная площадка равна  $28,7\text{ Å}^2$ .

**5Б862. Распространение звука в дисперсных средах.** Кустова А. В., Кудрявцев Б. В. В сб. «Применение ультразвука к исслед. веществ». Вып. II. М., 1960, 155—161.—Импульсным методом исследована скорость звука *v* в суспензиях (Сп) при большой конц-ии *C* взвешенных частиц. Частота колебаний  $1,25\text{ МГц}$ . Длительность импульса 0,5 мсек. Измерены *v* для Сп  $\text{SiO}_2$ , NaCl, азобензола, нафталина, камфоры с размерами частиц  $d \approx 15\text{ м}$  для  $\text{SiO}_2$ ,  $d \approx 50\text{ м}$  для остальных в-в. Для создания устойчивых Сп с высокой *C* плотность среды подбиралась равной плотности диспергированного в-ва. Кривые зависимости *v* от *C*, полученные импульсным и интерферометрич. методами, совпадают. Опытные данные хорошо согласуются с расчетными при предположении, что в смеси аддитивны адиабатич. сжимаемости. Теория хорошо согласуется с опытом только при малых *C* (до 30%). Для 65%-ных Сп  $\text{SiO}_2$  расхождение составляет 20%.

**5Б863. Распространение звука в дисперсных средах.** Хлебодорова Р. Т., Кудрявцев Б. В. В сб. «Применение ультразвука к исслед. веществ». Вып. II. М., 1960, 163—171.—Измерена скорость ультразвука *v* частотой 2 МГц в эмульсиях анилина в воде (1), (конц-ии до 70%) и парафина в воде (2), в суспензиях парафина в воде (3) и измельченной высокомолекулярной смолы в водн. р-рах KBr, KJ, NaJ, CaBr<sub>2</sub>. При расчете *v* для системы из соответствующих величин для отдельных компонентов в случае 1 лучшие результаты получены при предположении об аддитивности  $\kappa^2$ , а для случаев 2 и 3 — при предположении об аддитивности адиабатич. сжимаемостей.

**5Б864. Определение толщины защитных слоев в эмульсиях.** Борисихина В. И., Торокин А. Н. «Тр. Уральского политех. ин-та», 1960, сб. 96, 101—106.—С помощью метода Фигуровского определена эффективная толщина защитного слоя в эмульсиях бензол — вода, стабилизированных красителями конго красным и метиловым зеленым (0,001%) при соотношении фаз 1:3. Показано, что толщина защитного слоя  $\Delta r$  увеличивается с радиусом капли *r*, и предложен метод расчета зависимости  $\Delta r$  от *r*.

**5Б865. Влияние электролитов на величину константы разделения фаз бронированных эмульсий.** Борисихина В. И., Мокрушин С. Г. «Тр. Уральского политех. ин-та», 1960, сб. 96, 93—100.—См. РЖХим, 1960, № 8, 30197

**5Б866. Размер частиц как фактор, влияющий на расширение трехслойных глинистых минералов.** Jones Edward C., Robertson Herman E. Particle size as a factor influencing expansion of the three-layer clay minerals. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7—8, 828—838 (англ.).—Дифракционным методом исследовано расширение трехслойной глинистой слюды (образец I) и метабентонита 8-ONY (образец II) под влиянием воды, диэтиленгликольмоноэтилового эфира и этиленгликоля в зависимости от размера частиц минералов. Исследовались фракции образца I 1—2 и 0,1—0,3 м, а также образцы I и II, обработанные 1 н. р-ром KCl. Установлено, что порошки образцов I и II тонкого помола обладают большей способностью к расширению, чем грубодисперсные порошки. Качественно обоснована связь между расширением глинистых минералов, плотностью заряда на поверхности растапливаемых при расширении слоев решетки и размером частиц. Отмечено, что расширение в слоях образца I с высокой поверхностной плотностью заряда может наблюдаться в том случае, если размеры частиц образца I достаточно малы.

**5Б867. О структуре частиц графитированной термической сажи и продуктов их расщепления.** Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 2, 384—386.—Проведено электронномикроскопич. исследование окисленных и «взорванных» частиц графитированной сажи, из которой в процессе сушки при 180—200° взрывообразно выделились CO и CO<sub>2</sub>. «Взорванные» частицы — удлинённые трехмерные образования, состоящие, по-видимому, из нескольких взаимосвязанных деформированных вдоль оси с кристаллов графита, между которыми находятся прослойки аморфного углерода.

**5Б868. Определение размера частиц сверхтонких порошков методом воздухопроницаемости.** Arakawa Masafumi, Suito Eiji. «Koré kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 4, 556—559, A29 (японск., рез. англ.).—С помощью указанного метода определены две величины уд. поверхности *S* сверхтонких порошков (20—400 м<sup>2</sup>): геометр. *S* агрегированных частиц, определяемая из Пуазейлева течения, и истинная *S* первичных частиц, определяемая из Кнудсеновского течения. Вторая величина совпадает с полученной электронно-микроскопич. методом.

**5Б869. Об униполярных зарядах аэрозолей.** Решетов В. Д. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1320—1325 (рез. англ.).—Определялся знак заряда капелек туманов, полученных распылением р-ров электролитов, гидрозолей и суспензий, путем осаждения их на электродах плоского конденсатора. При pH < 5 туман заряжен преимущественно отрицательно, при pH > 5 положительно. Твердые аэрозольные частицы, полученные распылением порошков, несут преимущественно положительный заряд при щел. р-ции порошка (определенной путем промывания водой и измерения pH в смывах), отрицательный — при кислой. С. Попов

**5Б870. Сравнительные измерения концентрации и функции распределения частиц водных аэрозолей.** Лактионов А. Г., Левин Л. М. «Изв. АН СССР. Сер. геофиз.», 1960, № 7, 1056—1058.—Проведено сравнение показаний ловушки облачных капель (РЖГФиз, 1954, № 6, 6736; 1958, № 9, 6855) и автоматич. поточного прибора (РЖХим, 1960, № 12, 47420). В области диаметров водяных капель от 4 до 18 м гистограммы распределения капель по размерам, полученные обоими методами, близки одна к другой.

**5Б871. Баллистический сепаратор для разделения частиц по размерам.** McGinn John H., MacWaters John T. Ballistic particle size separator. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 5, 513—516 (англ.).—Проба аэрозоля поступает в горизонтальный конфузор и вытекает через зазор между выходным отверстием

диффузора и вертикальным диском. Частицы, движущиеся вблизи оси конфузора, продолжают прямолинейное движение и, пройдя через узкое отверстие в центре диска, попадают в закрытую горизонтальную камеру, где движутся в практически неподвижном воздухе по баллистич. траекториям и оседают на горизонтальном съемном дне камеры на различных расстояниях от диска, зависящих от диаметра  $d$  частиц. Результаты опытов с твердыми и жидкими сферич. частицами, образующими полидисперсные аэрозоли, сопоставлены с результатами вычислений траекторий. В диапазоне  $d$  от 10 до 100  $\mu$  наблюдалось удовлетворительное согласие между опытами и теорией. В. Д.

**5Б872.** Исследование аэрозолей, образующихся в радиационно-химических реакциях. Богданов В. С. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 1044—1049 (рез. англ.).—Оптическим методом исследованы свойства аэрозолей, образующихся из ряда газообразных органич. в-в под воздействием облучения электронами со средней энергией 112 кэВ при различных т-рах и давлениях газов и различной интенсивности облучения. Показано, что размер частиц аэрозоля, образующегося

из  $\text{CH}_4$ , лежит в пределах 0,2—0,6  $\mu$ , заряд их составляет от 1 до 11 элементарных зарядов  $e$  как положительного, так и отрицательного знака. Большинство частиц (86%) имеет  $e$  1—3. Для  $\text{CH}_4$  найдена зависимость весовой кон-ции и выхода аэрозоля от поглощенной энергии. В. Шюнк

**5Б873.** Определение долгоживущей радиоактивности, присутствующей в воздухе в виде аэрозолей.—Procédé de détection des aérosols radioactifs à longue période présents dans l'air [Commissariat à l'Énergie Atomique]. Франц. пат. 1211574, 17.03.60.—Предложена схема и принцип работы прибора для определения с последующей регистрацией на самописце кол-ва долгоживущей  $\alpha$ - и  $\beta$ -активности, присутствующей в воздухе в виде аэрозоля, на фоне естественной активности, обусловленной атмосферным радоном и торием. В. Шюнк

См. также раздел Химия высокомолекулярных соединений и рефераты: Эмульсии 5Б680, 5Б683, 5Б684; Гидрозоль золота 5Б773. Колл. р-ры сульфидов Pb, Zn, Cu и Fe 5Г61. Суспензии 5И44

## В. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор А. Б. Нейдинг

**5Б1.** Успехи химии редкоземельных элементов. Spedding F. H. Fortschritte in der Chemie der Seltenen Erden. «Österr. Chem.-Ztg.», 1960, 61, № 7, 192—200; № 8, 228—236 (нем.).—Обзорная статья.

**5Б2.** Распределение редкоземельных элементов в процессе растворения в воде продуктов взаимодействия их окислов с йодистым аммонием. Вальцев В. К., Соловьев Л. К. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 4, 81—86.—При растворении в воде продуктов взаимодействия смеси окислов редкоземельных элементов (РЗЭ) (состав смеси 37% Sm, 15% Y, 25% Gd и 23% других РЗЭ) с  $\text{NH}_4\text{I}$  происходит распределение РЗЭ между осадком и р-ром. Распределение элемента определялось отношением кон-ции его нерастворимой части к растворимой. Коэф. разделения элементов цериевой группы и Gd составлял  $> 1$ ; это означает, что цериевая группа концентрируется в р-ре. Элементы иттриевой группы (коэф. разделения 0,3—0,9) концентрируются в осадке. Установлено, что концентрирование Sm в процессе растворения продуктов взаимодействия окислов с  $\text{NH}_4\text{I}$  происходит с 37 до 46%. Испытана также смесь РЗЭ с содержанием 7,4% Y. Пониженное содержание Y, по-видимому, влияет на его поведение, вследствие чего Y начинает концентрироваться в р-ре. Степень йодирования существенно не влияет на поведение Sm, Gd и Y. Метод может быть использован для тонкой очистки Sm от Tb, Dy, Ho, Er. Ю. Муромский

**5Б3.** Элемент 61. Gaume-Mahn Françoise, Henry Marie-Thérèse. L'élément 61. «J. rech. Centre nat. rech. scient.», 1960, № 50, 1—10.—Обзор. Библ. 87 назв.

**5Б4.** Уран. Vetejška Karel. Uran. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 1—13 (чешск.).—Обзор. Библ. 73 назв.

**5Б5.** Критический обзор методов выделения и разделения шести металлов группы платины. Beamish F. E. A critical review of methods of isolating and separating the six platinum metals. «Talanta», 1960, 5, № 1, 1—35 (англ.; рез. нем., франц.).—Обзор. Библ. 157 назв.

**5Б6.** О применении метода «зонной плавки» для тщательной очистки металлов. Albert Ph. Sur l'application de la méthode de la «zone fondue» à la purification

tion très poussée des métaux. «Chimie», 1960, 14, № 1, 218—227 (франц.; рез. нем.).—Обзорный доклад на совещании по свойствам особо чистых металлов в Париже (12—14 октября 1959 г.). Библ. 25 назв. В. Раппин

**5Б7.** Некоторые физико-химические свойства галлокарбоната натрия. Пермякова Т. В., Лилеев И. С. «Ж. неорг. химии», 1960, 5, № 5, 999—1002.—Установлено, что  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I) разлагается под действием к-т, щелочей и воды, причем при кипячении I разлагается водой на 98,6% за 5 мин. I — белый мелкокристаллич. порошок, слегка гигроскопичный, обладающий слабым двупреломлением:  $n_D^{20} 1,531—1,540$ . Исследованием кривых нагревания I, анализом и рентгенографически показано, что при нагревании I разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием  $\text{NaGaO}_2$  (II). Удаление воды происходит интенсивно в интервале т-р 300—400° (при 500° образец содержит 1,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Удаление  $\text{CO}_2$  начинается при 200° и практически заканчивается к 500°. Образование II наблюдается уже при 500°. На основании изучения р-ции взаимодействия I с р-ром  $\text{AgNO}_3$  показано, что I обладает ионообменными свойствами: в течение нескольких часов происходит полное замещение  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ag}^+$  с образованием галлокарбоната  $\text{Ag}$  состава  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Аналогия в составе и алюмокарбоната Na и близость их свойств позволили отнести их к одному и тому же классу хим. соединений типа  $\text{R}_2^{(1+)}\text{O} \cdot \text{R}_2^{(3+)}\text{O}_3 \cdot \text{R}^{(4+)}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ю. Муромский

**5Б8.** Некоторые свойства нитрида алюминия Taylor K. M., Lenie Camille. Some properties of aluminum nitride. «J. Electrochem. Soc.», 1960, № 4, 308—314 (англ.).—Кристаллический AlN в виде 6-гранных призматич. игл diam. 0,5  $\mu$  и длиной 30  $\mu$  получен испарением порошка Al в атмосфере  $\text{N}_2$  при 1800—1900°. AlN в форме тонких пластинок diam. 2—3 мм образуется при перекристаллизации порошка AlN в атмосфере  $\text{N}_2$  при 1900—2050°. Горением превращением мелкого порошка AlN получен монолитный AlN с уд. весом 98% от теоретического. Чистый AlN — в-во белого цвета. Голубые кристаллы AlN образуются при нагревании Al выше 1750° в атмосфере  $\text{N}_2$  с большим кол-вом окиси углерода. AlN не плавится при

атмосфере при т-ре десятич. нно на лительный (1400°, т

защитная к  $\text{H}_2$  при ле т-р 5 медленн однако о плаву Вэ инертной комматос Монолит малое тем-ность ко некоторо

**5Б9.** G. A. W. J. Inorg. (англ.).—ного сост-лучены смесей Р трубка до комна из красн-е основ-ся также  $\text{PCl}_5$  и И трубе в статисти-до 5,5 п-только м-ны, вы-на II и I-не меся-III и P.S. **5Б10.** тески пос-шак о в а 160—461 хлоридов сущстве

**5Б11.** дым озон-ations de solide. «E (франц.). ченного органич. 700°, а за озониро-а ловушк-нее подх-при т-ре от —115 л-х т-рах —120, —1-держатся не рассл-(-196°); ит при т-и и черт-уется 70-опытах н **5Б12.** (S.N<sub>3</sub>). méthode Cl(S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>).

В Химия



атмосферном давлении в Ag, но быстро испаряется при т-ре  $\sim 2400^\circ$ . Его твердость равна 7 по условной десятичной шкале. Порошок AlN устойчив к окислению на воздухе при  $700-800^\circ$ ; кристаллич. или монокристаллич. AlN медленно окисляется при нагревании до  $1400^\circ$ , так как в этом случае образуется поверхностная защитная окисная пленка. AlN инертен по отношению к  $H_2$  при  $1700^\circ$ , однако разрушается хлором в интервале т-р  $500-700^\circ$ . Кристаллич. или монокристаллич. AlN медленно растворяется в кипящих неорганич. к-тах, однако он коррозионноустойчив по отношению к расплаву  $B_2O_3$  и смеси расплавленных Al и криолита в инертной атмосфере. Прочность монокристаллич. AlN при комнатной т-ре ниже, а при  $1400^\circ$  выше, чем  $Al_2O_3$ . Монокристаллич. AlN имеет высокую теплопроводность, малое тепловое расширение и хорошую сопротивляемость колебанию т-р. По электрич. свойствам AlN в некотором отношении подобен  $Al_2O_3$ . Ю. Муромский

5B9. Новая фаза сульфида фосфора. Rodley G. A., Wilkins C. J. A new phosphorus sulphide phase. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1960, 13, № 3-4, 231-238 (англ.).—Выделена фаза сульфида фосфора переменного состава  $P_4S_x$ , где  $x = 5-6,9$  (I). Кристаллы I получены нагреванием имеющих валовой состав  $P_4S_6$  смесей  $P_4S_3$  (II) и S или II и  $P_4S_7$  (III) в запаянных трубках при  $320^\circ$  в течение  $\geq 30$  мин. и охлаждением до комнатной т-ры в течение 5 час. При получении I из красного P и S необходимо прибавление йода, иначе основным продуктом является III. Фаза I образуется также при р-ции между эквивалентными кол-вами  $PCl_3$  и  $H_2S$  (начальное давление 2 атм) в запаянной трубке в течение недели при комнатной т-ре. I кристаллизуется в ромбич. сингонии, ф. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ; статистич. состав фазы  $P_4S_{6.6}$ . При изменении  $x$  от 6,75 до 5,5 параметры ячейки уменьшаются. I устойчив только между  $200$  и  $250^\circ$ . При  $250^\circ$  I конгруэнтно плавится, выделяя III; ниже  $200^\circ$  I медленно распадается на II и III. При комнатной т-ре I сохраняется в течение месяцев. При нагревании с  $CS_2$  I разлагается на III и  $P_4S_5$ . И. Рысс

5B10. Дихлорид ванадия как соединение практически постоянного состава. Морозова М. П., Большакова Г. Б. *Вестн. Ленингр. ун-та*, 1960, № 10, 160-161 (рез. англ.).—Путем исследования равновесия хлоридов ванадия со смесями  $HCl-H_2$  установлено отсутствие у  $VCl_2$  опутимой области гомогенности.

Резюме авторов

5B11. Некоторые приемы работы с жидким и твердым озоном. Mahieux Francis. Quelques manipulations de laboratoire avec de l'ozone à l'état liquide et solide. *Bull. Soc. chim. France*, 1960, № 4, 746-749 (франц.).—Исследовано поведение смесей озона (полученного из  $O_2$ , тщательно очищенного от примесей органич. в-в каталитич. сжиганием их на  $CuO$  при  $700^\circ$ , а затем высушенного) с фреонами (Ф). Озон из озонированного кислорода ( $\sim 6\%$   $O_3$ ) конденсировали в ловушке с жидким Ф ( $CF_2Cl_2$  или  $CHF_2Cl$ ;  $CClF_3$  менее подходит вследствие испарения его вместе с  $O_3$  при т-ре около  $-140^\circ$ );  $O_3$  из смеси испарял при т-ре от  $-115$  до  $-112^\circ$  и  $640-650$  мм рт. ст. При более низких т-рах выделяющийся  $O_3$  сильнее загрязнен  $O_2$ ; при  $-120$ ,  $-140$ ,  $-150$  и  $-160^\circ$  в газе соответственно содержится 99,99; 99,2; 99,0 и 95,5%  $O_3$ . Смесей  $O_3$  и Ф не расслаиваются до наименьшей изученной т-ры ( $-196^\circ$ ); затвердевание смеси с 60 мол.%  $O_3$  происходит при т-ре около  $-195^\circ$ . Приведены схема установок и чертежи поглотителей. В поглотителях конденсируется 70-90%  $O_3$ , содержащегося в газе. При всех опытах не наблюдалось ни одного взрыва. И. Рысс

5B12. Метод получения тиотриазилхлорида  $Cl(SN_3)_3$ . Garcia-Fernandez Henri. Sur une methode d'obtention du chlorure de thiotriazyle,  $Cl(SN_3)_3$ . *C. r. Acad. sci.*, 1960, 250, № 19, 3181-3183

(франц.).—Описан простой способ получения  $S_4N_4Cl$  (I): в круглодонную колбу емк. 250 мл, соединенную с обратным холодильником, вводят р-р 6 г  $Se_2Cl_2$  (II) в 50 мл  $CHCl_3$  и 50 мл  $CCl_4$ , прибавляют 9 г  $S_4N_4$  (III) и нагревают при  $45^\circ$  в течение 20 мин.; через час отделяют на фильтре осадок I, загрязненный примесью гексагон. Se; осадок идентифицирован по дебаграммам и микроскопически. Ур-ние р-ции:  $2III + II \rightarrow 2I + 2Se + N_2$ . При р-ции III с избытком II в присутствии  $SOCl_2$  как р-рителя образуются тонкие иглы двойного соединения I и II. И. Рысс

5B13. Разложение уранилфторида между  $700$  и  $950^\circ$ . Ferris L. M., Baird F. G. Decomposition of uranyl fluoride between  $700^\circ$  and  $950^\circ$  C. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, № 4, 305-308 (англ.).—С применением термовесов изучено термич. разложение  $UO_2F_2$  (I). Полная дегидратация I в токе сухого He протекает при  $\sim 230^\circ$ . В сухой атмосфере I устойчив до  $700^\circ$ . Ниже  $900^\circ$  разложение I протекает в основном по ур-нию  $3I \rightarrow 2/3U_2O_8 + UF_6 + 1/3O_2$ ; при  $900^\circ$  в продукте найдены и малые кол-ва  $UO_2$ . Разложение I является процессом 1-го порядка; при постоянной скорости тока He, равной при нормальных условиях  $270$  мл/мин, константа скорости разложения  $k = 3,72 \cdot 10^{11}$   $\text{exp}(-71800/RT)$ . Скорость разложения I падает с ростом парц. давления  $O_2$  в атмосфере. Выше  $825^\circ$  параллельно с разложением I протекает и его испарение, также являющееся процессом 1-го порядка. И. Рысс

5B14. Хлордифторамина. Petry Robert C. Chlorodifluoroamine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 9, 2400-2401 (англ.).—Конденсацией эквимольных кол-в  $HNF_2$  и  $BCl_3$  в вакууме при  $-130^\circ$  получено бесцветное соединение, устойчивое при  $-80^\circ$ , которое при комнатной т-ре разлагается на  $HCl$ ,  $Cl_2$ , летучее твердое в-во и  $NF_2Cl$  (I). Очистка I выполнена фракционированием в вакууме между ловушками при  $-142$  и  $-196^\circ$ ; более летучая фракция, для связывания  $HCl$ , пропущена через колонку с аскаритом и повторно фракционирована; выход 50%. I — бесцветный, устойчивый на воздухе газ. Кривая давления насыщ. пара описана ур-нием  $\lg p$  (мм)  $= 7,478 - 950/T$ ; экстраполированная, т. кип.  $-67^\circ$ ,  $\Delta H$  испарения  $4350$  кал/моль, константа Трутона  $21,0$ . Т-ра плавления лежит между  $-183$  и  $-196^\circ$ . Плотность пара I соответствует мол. весу 87,8. В масс-спектре наиболее интенсивны линии  $NF_2^+$ ,  $NF_2Cl^+$ ,  $NFCl^+$ ,  $NF^+$ ,  $NCI^+$  и  $Cl^+$ ; в металл. вводимой системе, по-видимому, происходит частичное диспропорционирование I на  $Cl_2$  и  $N_2F_4$ . В ИК-спектре I найдены очень сильные полосы  $10,8$  (триплет),  $11,7$  (дублет) и  $14,4$   $\mu$  (триплет), дублет средней интенсивности при  $13,4$   $\mu$  и слабые полосы  $5,4$ ,  $5,7$ ,  $5,9$  и  $7,3$   $\mu$ . Спектр ядерного магнитного резонанса  $F^{19}$  в I содержит одну широкую полосу. При комнатной т-ре I не реагирует со стеклом пирекс, но реагирует с Hg, образуя  $N_2F_4$  и  $Hg_2Cl_2$ ; для анализа I превращают в смесь  $NaF$  и  $NaCl$  р-цией с Na в жидком  $NH_3$  при  $-50^\circ$  и в  $NH_4Cl$  р-цией с  $NH_3$  при  $150^\circ$ . И. Рысс

5B15. Фторциан. Fawcett F. S., Lipscomb R. D. Cyanogen fluoride. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 6, 1509-1510 (англ.).—FCN получен с выходом  $\sim 50\%$  пиролизом (FCN<sub>2</sub>), подаваемого со скоростью  $50$  г/час в смеси с  $N_2$  при давл.  $50$  мм рт. ст. в нагретую в индукционной печи до  $1300^\circ$  угольную трубку, заполненную зернами угля. Сырой FCN очищен перегонкой в стеклянной колонне при атмосферном давлении. Т-ра плавления FCN равна  $-44^\circ$ . FCN устойчив при хранении в сосудах из нержавеющей стали при  $-78^\circ$ ; при комнатной т-ре он быстро полимеризуется. Иногда, напр. в присутствии  $BF_3$  или HF, превращение FCN протекает крайне бурно. FCN в присутствии  $AlCl_3$  реагирует с  $C_6H_6$ , образуя  $C_6H_5CN$  (выход 20%). Строение FCN подтверждено масс-спектрометрически, спектром ядерного магнитного резонанса и ИК-спектром. В ИК-спектре FCN найдены дублетные

полосы при 2290 и 1078  $\text{см}^{-1}$  (в последней расщепление между ветвями равно 24  $\text{см}^{-1}$ ) и триплетная полоса при 451  $\text{см}^{-1}$ . И. Рысс

**5B16.** Получение и свойства  $\text{ReF}_7$ . Malm John G., Selig Henry, Fried Sherman. The preparation and properties of  $\text{ReF}_7$ . *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 6, 1510 (англ.).—Продукт р-ции  $\text{F}_2$  и  $\text{Re}$  при 400° является смесью  $\text{ReF}_6$  (I) и  $\text{ReF}_7$  (II); при действии  $\text{F}_2$  под давлением в несколько атмосфер при 400° I превращается в II. Действием  $\text{Re}$  при 400° II восстанавливается до I. Плотность пара I и II соответствует мол. весам 300,9 и 322,7. ИК-спектры I и II различны. I — желтое в-во, т. пл. 18,6°; давление насыщ. пара (P) твердого I при 0, 9,4 и 14,9° и жидкого I при 20,3, 26,9 и 30,90° равно соответственно 167, 272, 356 и 454, 590, 686 мм рт. ст. II — бледно-желтое в-во, т. пл. 48,3°; P твердого II при 0, 10,1, 15,2, 25,2 и 34,2° равно соответственно 25, 46, 61, 106 и 165 мм рт. ст. По мнению авторов, прежние описания свойств I относились к смесям I с II. И. Рысс

**5B17.** Гексаборат двухвалентного железа. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. *«Ж. неорг. химии»*, 1960, 5, № 8, 1676—1677.—Синтезирован гексаборат двухвалентного железа  $\text{FeO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Уд. вес его при 25° 2,07  $\text{г/см}^3$ . При растворении препарат окисляется.

Резюме авторов

**5B18.** Современные исследования в химии бора. Neal H. G. Recent studies in boron chemistry. *Lect. Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem.*, 1960, № 1, 39 pp. (англ.).—Обзор. Библ. 258 назв.

**5B19.** Взаимодействие галогенидов бора с силилцианидами. Evers E. C., Freitag W. O., Kriner W. A., MacDiarmid A. G., Sujishi S. The interaction of boron halides with silyl cyanides. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1960, 13, № 3-4, 239—243 (англ.).— $\text{R}_3\text{SiCN}$ , где R = H или  $\text{CH}_3$  (I), реагируют с  $\text{BX}_3$ , где X = F, Cl или Br, только при низких т-рах, образуя неустойчивые  $\text{R}_3\text{SiCN} \cdot \text{BX}_3$ , разлагающиеся на  $\text{R}_3\text{SiX}$  и нелетучие  $(\text{BX}_2\text{CN})_n$ ; последние самопроизвольно разлагаются, отщепляя  $\text{BX}_3$ . В чистом виде удалось выделить только наиболее устойчивый  $(\text{BF}_2\text{CN})_n$  (II). Разложение  $\text{SiH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3 \rightarrow \text{SiH}_3\text{F} + 1/2 \text{H}_2$  протекает между -78° и комнатной т-рой. Равновесие  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN} \cdot \text{BF}_3$  (III)  $\rightleftharpoons \text{I (тв.)} + \text{BF}_3$  (газ) существует при т-рах от -126 до -95°; при -78° по-видимому, происходит перегруппировка III  $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiF} \cdot \text{BF}_2\text{CN (тв.)}$  (IV), а при т-рах от -78 до -30° протекает р-ция IV  $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SiF (V)} + 1/2 \text{H}_2$ . Соединение II медленно разлагается при комнатной т-ре; при нагревании II отщепление  $\text{BF}_3$  протекает до 300°; черный остаток близкого к  $\text{BCl}_3\text{N}_3$  состава проявляет слабое ИК-поглощение при 2230  $\text{см}^{-1}$ , но отличается по свойствам от  $\text{B(CN)}_3$ . Соединения V и  $\text{BF}_3$  образуют  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF} \cdot \text{BF}_3$ , давление пара которого при -95 и -75° соответственно равно 20 и 100 мм рт. ст.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и  $\text{BCl}_3$  не соединяются при т-рах от -78 до -46°. Различное отношение  $\text{BX}_3$  к алкил- и силилцианидам объяснено тем, что наличие 3d-уровней в последних облегчает перенос X от B к Si. И. Рысс

**5B20.** Исследования по химии алкоксидов лантана. Sinha R. N. P. Studies on the chemistry of lanthanum alkoxides. *«Sci. and Cult.»*, 1960, 25, № 10, 594—595 (англ.).—Взаимодействием  $\text{LaCl}_3$  с изопропиловым Na получен  $\text{La(OC}_3\text{H}_7)_3$  (I) растворимый в бензоле и изопропиловом спирте. Перекристаллизация I из этих р-рителей не удается. Определением мол. веса и нагреванием под пониженным давлением показано, что I — нелетучее соединение комплексного характера. Использовать для получения I метод, основанный на применении  $\text{NH}_3$ , нельзя, так как в этих условиях осаждается  $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . При действии трет-амилового спирта на I образуется нелетучий  $\text{La(OC}_5\text{H}_{11})_3$ . Р. Щелоков

**5B21.** Неорганические соединения азота. V. Реакции гипонитрат-иона с двухзарядными катионами.

Vepřek-Siška J., Pliška V., Smirnov F. Anorganische Stickstoffverbindungen. V. Reaktionen des Nitrohydroxylaminats mit zweiwertigen Kationen. *«Collect. Czechosl. Chem. Commun.»*, 1959, 14, № 11, 3548—3552 (нем.; рез. русск.).—Изучены р-ции  $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$  с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с применением потенциометрич. и кондуктометрич. титрования и ионофореа на бумаге. Установлено образование комплексных ионов с общей ф-лой  $[\text{M(N}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ . Показано также, что и многие другие катионы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) образуют с  $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$  комплексные анионы; при ионофореа эти ионы перемещаются к аноду. Состав комплексных анионов определить не удалось вследствие сильного гидролиза, происходящего при небольшом избытке  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Ч. IV см. РЖХим, 1960, № 10, 38219. К. К.

**5B22.** Производные фосфонитрила. Paddock N. L. Phosphonitric derivatives. *«Endeavour»*, 1960, 19, № 75, 134—141 (англ.).—Обзор. Библ. 36 назв.

**5B23.** Химия связи фосфор — алюминий. Гидриды и хлориды диметилфосфиналюминия. Burg A. B., Mödritzer K. Chemistry of phosphorus aluminium bonding: dimethylphosphino-aluminium hydrides and chlorides. *«J. Inorg. and Nucl. Chem.»*, 1960, 13, № 3-4, 318—322 (англ.).—Исследован сольволиз соединений, содержащих связи Al—H, в жидком  $(\text{CH}_3)_2\text{PH (I)}$ ; при сольволизе возникают связи  $(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{Al} \cdot \text{P} \cdot \text{AlH}_3$  (II) в эфире не сольволизуются в I; происходит только полимеризация II. Нагревание р-ра II в тетрагидрофуране с I в запаянной трубке в течение недели при 60° привело к образованию нелетучего полимерного  $(\text{CH}_3)_2\text{PAl}_2\text{H}_4$  в результате частичного сольволиза. Эквимольная смесь  $\text{LiAlH}_4$  (III) и  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2$  (IV) при нагревании которой образуются  $\text{H}_2$  и II, сольволизуются в избытке I в такой же степени, как при применении тетрагидрофурана в качестве р-рителя. Лучшее сольволизует смесь III с  $\text{AlCl}_3$  (в отношении 3:1) в жидком I. Соединение III медленно, но в значительной степени сольволизуется в I, образуя  $\text{H}_2$  и осадки, состав которых после дополнительного нагревания приближается к  $\text{LiAlH(P(CH}_3)_2)_2$ . Сольволиз р-ров  $\text{H}_2\text{AlCl}$  и  $\text{AlCl}_2$  в эфире избытком I при нагревании приводит к выделению  $\text{H}_2$  и образованию растворимых в  $\text{C}_6\text{H}_6$  продуктов эмпирич. состав  $(\text{CH}_3)_2\text{PAlCl}_2$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{AlCl}$ , мол. вес которых не был определен; при попытках сублимации в вакууме эти в-ва диспропорционируются и сублиматы обогащаются хлором, а остатки — группами  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ . И. Рысс

**5B24.** О получении фосфидов алюминия, галлия и индия. Addamiano Arrigo. On the preparation of the phosphides of aluminum, gallium and indium. *«Amer. Chem. Soc.»*, 1960, 82, № 7, 1537—1540 (англ.).—Предложен метод получения фосфидов Al, Ga и In п-рции  $2\text{M} + \text{Zn}_3\text{P}_2 \rightarrow 2\text{MP} + 3\text{Zn}$ . Смесью порошков металла и  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  в кварцевой лодочке выдерживали несколько часов при 700—800° в слабом токе Ar. Для Ga и In необходим избыток  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , в случае Al — стехиометрич. соотношение. Время процесса с Al составляет 5 час. (выход 94%), с Ga 12—24 часа, с In 2 дня. Избыток  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  удаляется возгонкой (при синтезе AlP) или обработкой HCl. Продукты идентифицированы рентгенографически и хим. анализом. В. Росоловский

**5B25.** Получение и идентификация некоторых интерметаллических соединений полония. Wittemann W. G., Giorgi A. L., Vier D. T. The preparation and identification of some intermetallic compounds of polonium. *«J. Phys. Chem.»*, 1960, 64, № 4, 434—440 (англ.).—Для получения полонидов некоторых металлов использован микрометод, состоящий в возгонке конденсации металла на нагретый Po или нагревание металла в парах Po в запаянном кварцевом капилляре под вакуумом. Образующиеся соединения идентифицированы рентгенографически. Получены  $\text{BePo}$ ,  $\text{MgPo}$  (I),  $\text{CaPo}$ ,  $\text{SrPo}$ ,  $\text{BaPo}$ ,  $\text{ZnPo}$ ,  $\text{CdPo}$ ,  $\text{HgPo}$  (II) и  $\text{PbPo}$

Все они теллуриды, носителями: а 4 турный Ni—F твердых вещества V Си и Ag генотранс образуют дают за наны п

**5B26.** лей. II. ре, их F. J. R. cion en puestos ción. «A» 835—838 и Zn ре следуюш -8(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) BrCoLi<sub>2</sub> № 21, 84

**5B27.** Реасо 1960, Ма дов в бо J; отка в вакуум Rb (III) (V). В в CsF, и поро вой. Д изострук лагается до 70°, V Если р-р дить и о M = K, I (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NJ превращ

**5B28.** Рысс И. 1960, 5, № [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>OH быстро п 42%-ной происход К фильтр павшие а спиртом (по III). чительны замещени (OH)<sub>1.06</sub> две крист (L<sub>2</sub>P<sub>2</sub>) си 1000 г вод 1-тра I С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH п раствори дозависа возможно не менят NH<sub>4</sub>F. I т лагается, 200° отще илч. раз: = NH<sub>4</sub>BE

Все они, кроме I и II, изоморфны соответствующим теллуридам, селенидам и сульфидам. Кристаллы I относятся к структурному типу NiAs, параметры ячейки:  $a$  4,345 и  $c$  7,077 Å,  $\rho$  (рент.) 6,7. II имеет структурный тип NaCl,  $a$  6,250 Å,  $\rho$  (рент.) 11,1. В системе Ni—Po установлено образование непрерывного ряда твердых р-ров состава от NiPo до NiPo<sub>2</sub>. Взаимодействие W, Mo, Ta и C с полонием не обнаружено. Си и Ag образуют полониды, не дающие четких рентгенограмм. Au растворяет пары Po, но соединение не образуется. Полониды Hg, Cu, Zn, Cd, Ni и Pb обладают заметной летучестью и могут быть сублимированы при  $t$ -рах от 300 (II) и 700° (PbPo).

В. Росоловский

**5В26. Галогенирование в присутствии растворителей. II. Получение соединений брома в безводном эфире, их выделение и характеристика.** Masague F. J. R., Bustelo D. A., Carballo R. M. Halogenación en solventes afeores. II. Preparación de bromocompuestos en éter anhidro; su aislamiento y caracterización. «An. Real soc. esp. fis. y quim.», 1959, B55, № 12, 835—838 (исп.; реф. англ.).—Cd, Cu, Mn, Fe, Co, Bi и Zn реагируют с Br в безвод. эфире с образованием следующих соединений:  $\text{Br}_2\text{BiLi}_2 \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{CuLi}_2 \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{FeLi}_2 \cdot 10(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{MnLi}_2 \cdot 10(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{CoLi}_2 \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 2, 84191.

Реэюме авторов

**5В27. Тетрафторйодаты.** Hargreaves G. B., Peacock R. D. The tetrafluoriodates. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2373—2374 (англ.).—При растворении йодидов в большом избытке холодного  $\text{JF}_5$  (I) выделяется  $\text{J}_2$ ; откачиванием избытка I и нагреванием остатка в вакууме до  $\sim 50^\circ$  получены  $\text{MJF}_4$ , где  $\text{M} = \text{K}$  (II) или Rb (III), и  $\text{MJF}_4 \cdot \text{JF}_5$ , где  $\text{M} = \text{Cs}$  (IV) или  $(\text{CH}_3)_4\text{N}$  (V). В вакууме при  $100^\circ$  IV отщепляет I, превращаясь в  $\text{CsJF}_4$  (VI). Соединения I—VI являются бесцветными порошками, разлагаемыми влажным воздухом и водой. Дебаграммы II, III и VI сложны; эти в-ва не структурны  $\text{MBrF}_4$ . Соединение II медленно разлагается при комнатной  $t$ -ре, теряя йод, III устойчив до  $70^\circ$ , VI разлагается выше  $120^\circ$ , а IV — при  $140^\circ$ . Если р-ры MJ в I прокипятить несколько минут, охладить и откачать избыток I, то выделяются  $\text{MJF}_6$ , где  $\text{M} = \text{K}$ , Rb или Cs, разлагающиеся выше  $150^\circ$ ; из  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  образуется V. В холодном и в горячем I NaJ превращается в NaF.

И. Рысс

**5В28. Аммониевые соли фтороборных кислот.** Рысс И. Г., Богданова Л. П. «Ж. неорг. химия», 1960, 5, № 5, 1028—1035.—Описан метод синтеза  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}(\text{O}_2\text{F})_2\text{OH}]$  (I). Рекомендована следующая методика: быстро прибавить смесь 0,533 моля  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (II) и 8 г 42%-ной HF к смеси 0,80 моля  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (III) и 24 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; происходит быстрое и почти полное растворение. К фильтрату прибавить полутонный объем спирта; выпадает за ночь кристаллы I отфильтровать, промыть спиртом и эфиром и высушить при  $110^\circ$ ; выход 50% (по III). При синтезах из II и III без введения незначительных кол-в HF образуются продукты частичного замещения F в I на OH, в среднем  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_{3,92}(\text{OH})_{0,08}$ . I образует оптически отрицательные двусложные кристаллы монокл. ( $L^2PC$ ) или, возможно, ромбич. ( $L^2P$ ) сингонии. Растворимость I в воде (в молях на 1000 г воды) при  $0-45^\circ$  равна  $3,90 \pm 0,0726t + 0,03$ , где  $t$  —  $t$ -ра в  $^\circ\text{C}$ . Растворимость I в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $25^\circ$  равна 19,08 и 1,18%. Совместная растворимость I и  $\text{NH}_4\text{F}$  в воде при  $25^\circ$  возрастает, что доказывает наличие р-ций комплексобразования и, возможно, замещения в р-ре, но состав твердых фаз не меняется; эвтонич. р-р содержит 51,7% I и 27,6%  $\text{NH}_4\text{F}$ . I термически устойчив до  $110^\circ$ , медленно разлагается, начиная с  $118-125^\circ$ , теряя  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ ; выше  $200^\circ$  отщепляются незначительные кол-ва B и F. Термич. разложение протекает в основном по ур-нию  $\text{I} = \text{NH}_4\text{BF}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ , параллельно которо-

му идет дополнительное отщепление воды за счет конденсации I. Чистый  $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{OH}$  (IV) не получен вследствие чрезвычайно высокой его растворимости ( $> 25,3$  моля в 1000 г воды при  $19^\circ$ ,  $\sim 1,05$  моля в 1000 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $21^\circ$ ), близости растворимости IV и  $\text{NH}_4\text{F}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0,91 моля  $\text{NH}_4\text{F}$  в 1000 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $15^\circ$ ) и превращения  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  в р-ре. IV, загрязненный примесью  $\text{NH}_4\text{F}$ , получен следующим способом: сухие I и II смешаны в мол. отношении 1:4 (при этом растворяется большая часть солей), к смеси прибавлен  $\text{CH}_3\text{OH}$  до полного растворения осадков и р-р выпарен. IV образует агрегаты оптически двусложных кристаллов с сильным дупреломлением, прямым погашением и отрицательным знаком главной зоны. Авторы отмечают, что в-во, описанное Г. И. Петренко (ЖРФХО, 1902, 34, 37) как  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{HF}$ , является смесью I и III и, возможно, боратов  $\text{NH}_4$ , а в-во, описанное Свайнхертом (Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных. ИЛ, 1955) как  $(\text{NH}_4)_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ , является неоднородной смесью, основной составной частью которой является  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ .

И. Рысс

**5В29. К исследованию простых безводных карбонатов.** Caillière S., Pobeguin Th. Contribution à l'étude des carbonates simples anhydres. «Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.», 1960, 83, № 1-3, 36—41 (франц.).—Исследования свойства  $\text{MCO}_3$ , кристаллизующихся как в ромбоэдрич. ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$  и  $\text{Ca}$ ), так и в ромбич. ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$  и  $\text{Ba}$ ) сингонии; все соединения, кроме  $\text{MnCO}_3$ , взяты в виде природных минералов. Изучены ИК-спектры соединений. Важнейшие полосы, лежащие в областях  $675-750$ ,  $840-890$  и  $1420-1475 \text{ см}^{-1}$ , вызваны внутренними колебаниями группы  $\text{CO}_3$ ; частоты их смещаются в область более низких частот с увеличением атомного веса и особенно радиуса катиона. Смещение наиболее резко выражено для полос  $675-750 \text{ см}^{-1}$ , за исключением карбонатов щел.-зем. металлов, для которых все полосы следуют этому правилу; смещение наименее ясно для полос  $840-890 \text{ см}^{-1}$  и широких полос  $1420-1475 \text{ см}^{-1}$ , максимумы которых трудно уточнить. Смещение зависит и от строения электронной оболочки катиона. Методом дифференциального термич. анализа найдены т-ры разложения соединений в воздухе и аргоне. Для карбонатов щел.-зем. металлов т-ры разложения возрастают с увеличением порядкового номера, для остальных — определяются строением электронной оболочки катиона.

И. Рысс

**5В30. Библиография по плутонию и его соединениям.** Часть I. Dirian, m-me, Choquet, m-lle. Bibliographie sur le plutonium et ses composés. Partie I. «Rapp. CEA», 1958, № 796, 11, 100 p. (франц.)

**5В31. О немонотонном изменении химических свойств кислородсодержащих ионов пятивалентных актинидов с ростом порядкового номера элемента.** Золотов Ю. А. «Радиохимия», 1960, 2, № 2, 192—196.—Проведено сопоставление хим. свойств и физ.-хим. характеристик ионов ряда  $\text{UO}_2^+ - \text{NpO}_2^+ - \text{PuO}_2^+ - \text{AmO}_2^+$ . Показано, что немонотонное изменение стабильности трех первых членов рассматриваемого ряда не является единственным в своем роде. Немонотонность проявляется также в изменении потенциалов пар ионов U, Np, Pu и Am в зависимости от порядкового номера элемента, в р-циях диспропорционирования, в изменении энтропий, в тенденции к гидролизу. Обнаруживается заметная аналогия между ионами U и Pu, с одной стороны, и ионами Np и Am — с другой, причем 5-валентные Np и Am являются более устойчивыми к окислению до 6-валентного состояния, чем U и Pu. Переход из 4-валентного состояния в 5-валентное оказывается у Np и Am облегченным. Изменение энтропий ионов  $\text{MO}_2^+$  носит скачкообразный характер и соответствует изменению потенциалов пар  $\text{M}^{5+} - \text{M}^{6+}$ . Различие в хим. свойствах ионов 5-ва-



лентных актинидов может быть использовано, в частности, для разделения элементов, несмотря на то, что сами по себе ионы 5-валентных актинидов не могут сосуществовать в р-ре.

Ю. Муромский  
5B32. Исследование условий образования йодомеркураторов калия и аммония. Гриво В. А., Кублановский С. И. «Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та», 1959, вып. 20, 59—69. — Методом систематич. микрокристаллокопич. исследования условий синтеза для систем  $KJ + HgJ_2 + H_2O$  и  $NH_4J + HgJ_2 + H_2O$  обнаружен ряд йодомеркураторов (ИМ)  $K$  и  $NH_4$  и проведен макросинтез всех полученных ИМ даже в том случае, когда пределы изменений конц-ий компонентов, отвечающие образованию данного ИМ в чистом виде, были чрезвычайно малы. Изучено влияние относительных конц-ий компонентов в реакционной смеси на образование кристаллич. форм в процессе синтеза ИМ (р-тель  $H_2O$ ). Т-ра и давление сохранялись постоянными. К исходному р-ру (насыщ. при 22—24° р-р  $KJ$  или  $NH_4J$ ) небольшими порциями прибавлялся  $HgJ_2$ . Образование кристаллов в полученном р-ре ИМ наблюдалось в каждом случае под микроскопом. Все окончательно установленные резкие изменения в габитусе выпадающих кристаллич. фракций, а также моменты, соответствующие образованию новых кристаллич. форм, фиксировались микрофотографически. Выделено 8 форм ИМ  $K$  и  $NH_4$ :  $4KJ \cdot HgJ_2 \cdot 2H_2O$ ;  $nKJ \cdot HgJ_2 \cdot nH_2O$  с  $n = 2$  и  $3$ ;  $nNH_4J \cdot HgJ_2 \cdot 2H_2O$  с  $n = 2$  и  $3$ ;  $2NH_4J \cdot HgJ_2 \cdot nH_2O$  с  $n = 3$  и  $5$ ;  $NH_4J \cdot HgJ_2 \cdot H_2O$ . Установлены условия их выделения в макросинтезе и доказано аналитически постоянство их состава.

Ю. Муромский  
5B33. Комплексообразование двухвалентной меди с О-фосфорилэтанолмином. Österberg Ragnar. The copper (II) complexity of O-phosphorylethanolamine. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 2, 471—485 (англ.). — Потенциометрическим методом изучено комплексообразование  $Cu(2+)$  с О-фосфорилэтанолмином ( $H_2R$ ) в водн. 0,15 M р-рах  $KCl$  при 25°. Показано, что в р-рах образуются комплексы  $CuHR^+$ ,  $CuR$ ,  $Cu(HR)R^-$  и  $CuR_2^{2-}$ . Определены концентрационные константы  $K_1 = [CuHR^+]/[Cu^{2+}][H^+][R^{2-}]$  ( $\lg K_1 = 12,04$ ),  $K_2 = [CuHR^+]/[Cu^{2+}][HR^-]$  ( $\lg K_2 = 1,94$ ), константа устойчивости  $K_3$  комплекса  $CuR$  ( $\lg K_3 = 6,39$ ),  $K_4 = [Cu(HR)R^-]/[Cu^{2+}][H^+][R^{2-}]^2$  ( $\lg K_4 = 18,36$ ),  $K_5 = [Cu(HR)R^-]/[Cu^{2+}][HR^-][R^{2-}]$  ( $\lg K_5 = 8,26$ ),  $K_6 = [Cu(HR)R^-]/[CuHR^+][R^{2-}]$  ( $\lg K_6 = 6,32$ ), общая константа устойчивости  $K_7$  комплекса  $CuR_2^{2-}$  ( $\lg K_7 = 12,39$ ),  $K_8 = [CuR_2^{2-}]/[CuR][R^{2-}]$  ( $\lg K_8 = 6,00$ ),  $K_9 = [CuR][H^+]/[CuHR^+]$  ( $pK_9 = 5,65$ ) и  $K_{10} = [CuR_2^{2-}]/[H^+]/[Cu(HR)R^-]$  ( $pK_{10} = 5,97$ ).

Ю. Харитонов  
5B34. Спектрофотометрическое изучение комплексного соединения меди с мурексидом. Chaturvedi R. K. Spectrophotometric investigation on copper murexide complex. «Current Sci.», 1960, 29, № 4, 128—129 (англ.). — Спектрофотометрическим методом изучены состав и устойчивость комплекса, образуемого  $Cu^{2+}$  с мурексидом (I) в водн. р-рах при 25 ± 0,2. Найдено, что состав образующегося комплекса соответствует отношению  $Cu:I = 1:1$ . Спектры поглощения водн. р-ров комплекса имеют максимумы при 230 и 480 мμ. Определена термодинамич. константа диссоциации комплекса K. Для рН р-ров 5 и 6 значения рK равны соответственно 3,32—3,50 и 3,53—3,64.

Ю. Харитонов  
5B35. Константы кислотной диссоциации N-аралкилэтилендиамин и константы устойчивости их внутрикомплексных соединений с двухвалентной медью. Frost A. E., Carlson A. A. Acid dissociation constants and copper chelate stability constants of N-alkylethylenediamines. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 10, 1581—1582 (англ.). — Потенциометрическим методом определены константы  $k_1$  и  $k_2$  последовательной кислотной диссоциации двусолянокислых N-бензилэтилендиамина (I), N-(β-фенэтил)-этилендиамина (II) и

N-(n-метилбензил)-этилендиамина (III) и константы устойчивости  $K_1$  и  $K_2$  комплексов I—III с  $Cu(2+)$  с отношением Cu:лиганд = 1:1 и 1:2 соответственно. Измерения проводились в 0,1 M водн. р-рах при 25°. Найдено (1-я цифра  $pK_1$ , 2-я  $pK_2$ , 3-я  $\lg K_1$ , 4-я  $\lg K_2$ ): I 6,48; 9,41; 9,12 и 7,56; II 6,59; 9,44; 9,11 и 7,38; III 6,54; 9,41; 9,23 и 7,57. Основность I—III и устойчивость их комплексов с  $Cu(2+)$  понижены по сравнению с основностью N-алкилэтилендиамин и их комплексов с  $Cu(2+)$ .

Ю. Харитонов  
5B36. Метилизоцианид-йодид одновалентной меди. Irving H., Jonason M. (Methyl isocyanide) copper (I) iodide. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2095—2097 (англ.). — Синтезированы  $CuI \cdot CH_3NC$  (I),  $CuI \cdot C_2H_5NC$  (II),  $CuI \cdot (n-C_4H_9NC)$  (III) и  $CuBr \cdot CH_3NC$  (IV). Соединение I получено двумя способами. По 1-му способу нагревали 15 час. смесь  $CuCN$  с избытком  $CH_3I$  в ацетонитриле в запаянных трубках при 100°. При менее продолжительном нагревании образуется  $CH_3NC \cdot CuCN$  — в-во зеленоватого цвета, нерастворимое в воде, ацетонитриле и обычных органич. р-рителях. По 2-му способу I получали р-цией  $CH_3NC$  с  $CuI$  в конц. водн. р-рах  $KI$ , или в ацетонитриле, или при непосредственном нагревании смеси  $CH_3NC$  с  $CuI$ . Соединения II и III синтезированы нагреванием  $CuI$  в ацетонитриле с избытком соответственно  $C_2H_5NC$  или  $n-C_4H_9NC$ . II — бесцветное в-во, III — в-во грязно-белого цвета. IV получен аналогичным образом нагреванием  $CuBr$  с  $CH_3NC$  в ацетонитриле. При р-ции I с 2,2'-динитрилом в ацетонитриле образуется оранжево-красное кристаллич. в-во состава  $C_{20}H_{16}N_4Cu_2I_2$ , являющееся, по-видимому, димером с мостиками из атомов йода. I частично диссоциирует при нагревании в ацетонитриле.

Ю. Харитонов  
5B37. Получение некоторых тиосемикарбазонов и их комплексов с медью. Часть I. Gingras B. A., Hopton R. W., Bayley C. H. The preparation of some thiosemicarbazones and their copper complexes. Part I. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 5, 712—719 (англ.). — Получены комплексы  $Cu(1+)$  с 39 тиосемикарбазонами (R) алифатич. и ароматич. альдегидов и кетонов. Комплексы представляют собой твердые окрашенные продукты, малорастворимые в воде и в органич. р-рителях. Состав комплексов отвечает отношению R:Cu = 1:1. Сравнение ИК-спектров поглощения R и их комплексов показывает, что в случае соединений ароматич. ряда в образовании комплекса участвует группа  $-NH-$  и образуются структуры типа  $Ar-C(X)=$

$=N-(Cu)N+=C(S^-)-NH_2$ . Ослабление связи N—H по мнению авторов, связано с отрицательным индуктивным эффектом. У алифатич. соединений последний положительн, и комплексообразование идет по другому механизму. Между ИК-спектрами R алифатич. ряда и их комплексов существенных различий в области поглощения группы  $-NH-$  нет.

М. Фоменко  
5B38. О комплексах металлов с аминокислотами. II. Дезаминирование медных комплексов гетероциклических аминокислот и диаминмонокарбонновых кислот. Nyilasi J. Über die Metallkomplexe von Aminosäuren. II. Untersuchung der Desamination von Kupferkomplexen heterocyclischer Aminosäuren und Diamino-Monocarbonsäuren. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1959, 21, № 4, 343—350 (нем.; реж. русск., англ.). — См. РЖХим, 1959, № 22, 29334. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 12, 72572.

5B39. Вольтамметрическое исследование комплексов металлов с помощью вращающегося платинового электрода. I. Монооксалатный комплекс одновалентного серебра. Cohen Sheldon H., Iwamoto Reynolds T., Kleinberg Jacob. Voltammetric studies of metal complexes with a rotated platinum electrode. I. The mono-oxalatosilver (I) complex. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1844—1846 (англ.). — Вольта-

метрические кон-  
ны кон-  
 $C_2O_4^{2-}$ —  
образов-  
2,41 ±  
5B40.

на усто-  
ветству-  
Wirkung,  
die Best-  
gebildet  
(DDR)»,  
рически  
сов Ag  
25°. Для  
толуиди-  
численн-  
нестойк-  
2,04; [Ag  
2,35; [Ag  
3,86; [A  
Xil)] + 3  
1,88; [A  
1,71; [A  
2,65; [A  
[Ag(α-N  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)  
Уменьши-  
тич. ами-  
тов об-  
электро-  
анизм  
ности к  
групп CH  
тильных  
комплекс  
аминов  
5B41.  
укусной  
комплес  
Czechosl  
(нем.; р  
K-соедин  
Mg<sub>2</sub>Y · 9H  
· 6H<sub>2</sub>O —  
и I при  
тором э-  
5B42.  
диссоции  
Исследов  
на типа  
Zn<sup>2+</sup>, R  
structuri  
lor radio  
tjilor con  
dicului  
Chem.»,  
Франц.),  
см. РЖХ  
5B43.  
комплекс  
тавольны  
Я. И. Ж  
5, № 8, 17  
дованы с  
Cd в вод  
этанольн  
и 2. В см  
образуем  
деляют с  
метаноль  
анонных  
повыжени  
вой силе

метрически на вращающемся Pt-электроде определены концы несвязанного иона  $Ag^+$  в смесях  $Ag^+$  и  $C_2O_4^{2-}$  при ионной силе 1 и  $25,0 \pm 0,1$ . Установлено образование  $AgC_2O_4^-$ , рК нестойкости которого равен  $2,41 \pm 0,02$ .

И. Рысс  
5В40. Влияние заместителей в молекуле аммиака на устойчивость комплексных ионов серебра с соответствующими аминами. Armeanu V., Luca S. Die Wirkung der Substituenten im Ammoniakmolekül auf die Beständigkeit der mit den entsprechenden Aminen gebildeten komplexen Silberionen. «Z. phys. Chem. (DDR)», 1960, 214, № 1-2, 81-100 (нем.).—Потенциометрическим методом исследована устойчивость комплексов  $Ag$  с 15 ароматич. аминами в спирт. р-рах при 25°. Для комплексных катионов ( $An$  — анилин,  $Tol$  — толуидин,  $Xil$  — ксидин,  $\alpha-Naft$  —  $\alpha$ -нафтиламин) вычислены следующие значения показателя констант нестойкости:  $[AgAn]_2^+$  3,07;  $[AgAn]_3^+$  3,53;  $[Ag(o-Tol)]_2^+$  2,04;  $[Ag(o-Tol)]_3^+$  3,25;  $[Ag(o-Tol)]_3^+$  3,48;  $[Ag(m-Tol)]_2^+$  2,35;  $[Ag(m-Tol)]_3^+$  3,63;  $[Ag(m-Tol)]_3^+$  3,98;  $[Ag(n-Tol)]_2^+$  3,86;  $[Ag(n-Tol)]_3^+$  4,22;  $[Ag(2,4-Xil)]_2^+$  2,49;  $[Ag(2,4-Xil)]_3^+$  3,71;  $[Ag(2,4-Xil)]_3^+$  3,99;  $[Ag(m-NO_2C_6H_4NH_2)]_2^+$  1,88;  $[Ag(m-NO_2C_6H_4NH_2)]_3^+$  1,55;  $[Ag(o-ClC_6H_4NH_2)]_2^+$  1,71;  $[Ag(m-ClC_6H_4NH_2)]_2^+$  2,13;  $[Ag(n-ClC_6H_4NH_2)]_2^+$  2,65;  $[Ag(n-ClC_6H_4NH_2)]_3^+$  2,50;  $[Ag(C_6H_5CH_2NH_2)]_2^+$  7,79;  $[Ag(\alpha-Naft)]_2^+$  2,20;  $[Ag(\alpha-Naft)]_3^+$  2,76. Ионы  $[Ag(o-NO_2C_6H_4NH_2)]_2^+$  и  $[Ag(C_6H_5NHC_6H_5)]_2^+$  не образуются. Уменьшение устойчивости комплексов  $Ag^+$  с ароматич. аминами по сравнению с устойчивостью аммиака объясняется взаимодействием свободной пары электронов атома  $N$  с  $\pi$ -электронами арила; такой механизм подтверждается также уменьшением устойчивости комплексов при введении в ароматич. ядро групп  $Cl$ -,  $J$ - и  $NO_2$ - и увеличением при введении метильных групп. Показано, что между устойчивостью комплексных катионов и основностью образующих их аминов существует параллелизм.

М. Фоменко  
5В41. О комплексах магния с этилендиаминтетрауксеной кислотой. Vofisek J. Über die Magnesiumkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure. «Collect. Czechoslov. Chem. Commun.», 1959, 24, № 12, 3921-3925 (нем.; рез. русск.).—Описано получение чистых  $Mg$ - и  $K$ -солей этилендиаминтетрауксеной к-ты ( $H_4Y$ ):  $Mg_2Y \cdot 9H_2O$ ,  $K_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ,  $K_2MgY \cdot 5H_2O$  (I) и  $MgH_2Y \cdot 6H_2O$  — и обсужден вопрос о возможности применения I при комплексометрич. определении  $Ca$  с индикатором эриохромом черным Т.

К. Камен  
5В42. Исследование строения неорганических соединений при помощи радиоактивных изотопов. II. Исследование строения комплексных соединений цинка типа  $(ZnPy_2)_X$  при помощи радиоактивного цинка  $Zn^{65}$ . Ripan Raluca, Marcu Gheorghe. Studiul structurii combinațiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi. Nota II. Cercetarea structurii combinațiilor complexe de zinc de tipul  $(ZnPy_2)_X$  cu ajutorul zincului radioactiv-65. «Studia Univ. Babes-Bolyai. Chem.», 1958, 3, № 4, 93-97 (рум.; рез. русск., франц.).—См. РЖХим, 1959, № 3, 7745. Сообщение I см. РЖХим, 1958, № 10, 31968.

5В43. Полнорграфическое исследование хлористых комплексов кадмия в водных, водно-метанольных, метанольных и водно-этанольных растворах. Турьян Я. И., Жанталай Б. И. «Ж. неорг. химия», 1960, 5, № 8, 1748-1755.—Полнорграфическим методом исследованы состав и устойчивость хлоридных комплексов  $Cd$  в водн., водно-метанольных, метанольных и водно-этанольных р-рах при постоянной ионной силе  $\mu$  0,01 и 2. В смешанных и неводн. р-рах при  $\mu = 2$  наряду с образующимися в воде  $[CdCl]^{+}$ ,  $[CdCl_2]$  и  $[CdCl_3]^{-}$  появляются также  $[CdCl_4]^{2-}$  и  $[CdCl_5]^{3-}$ . Замечено (водно-метанольные р-ры при  $\mu = 2$ ) не только укрупнение анионных комплексов, но и разукрупнение по мере понижения диэлектрич. постоянной. При низкой ионной силе ( $\mu = 0,01$ ) наблюдается только укрупнение

комплексов от  $[CdCl]^{+}$  (в воде) до  $[CdCl]^{+}$ ,  $[CdCl_2]$  и  $[CdCl_3]^{-}$  (100%-ный  $CH_3OH$  и 97,4%-ный  $C_2H_5OH$ ). Показано, что зависимость стехиометрич. констант нестойкости хлоридных комплексов  $Cd$  от ионной силы водн. р-ров проходит через максимум. Установлено наличие линейной зависимости  $pK - 1/e$  ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  при  $\mu = 2$  и  $K_1^*$  и  $K_2^*$ ). С увеличением конц-ии неводн. р-рителя устойчивость комплексов значительно возрастает. Показан рост углового коэф. прямых  $pK - 1/e$  с увеличением координационного числа комплекса и вычислен эффективный ионный радиус:  $r = r_{Cd^{2+}} \cong \cong r_{Cl^{-}} \cong r_{CdCl^{+}}$ . Подтверждена применимость электростатич. теории сольватации для объяснения зависимости  $pK - 1/e$ .

Из резюме авторов  
5В44. Влияние природы растворителя на образование роданидных комплексов двухвалентной ртути. Голуб А. М., Романенко Л. И. «Ж. неорг. химия», 1960, 5, № 5, 1085-1089.—Потенциометрическим методом изучено комплексобразование  $Hg(2+)$  с ионами  $CNS^{-}$  в  $H_2O$ , а также в смесях  $H_2O$  с  $C_2H_5OH$  (I),  $CH_3OH$  (II),  $(CH_3)_2CO$  (III) и в чистых II и III. Показано, что в смесях II —  $H_2O$  с конц-иями II 2,5, 5,7 и 10 M образуются комплексы состава  $Hg(CNS)_3^{3-}$  (IV), константы диссоциации  $K$  которых равны соответственно  $3,87 \cdot 10^{-22}$ ,  $1,85 \cdot 10^{-22}$  и  $5,10 \cdot 10^{-23}$ . В отсутствие  $H_2O$  в II образуются комплексы состава  $Hg(CNS)_4^{2-}$  с  $K = 4,36 \cdot 10^{-25}$ . В р-рах I —  $H_2O$ , содержащих 9 моль/л I, установлено образование ионов IV, а также ионов  $Hg(CNS)_6^{4-}$  (V) при конц-иях  $KCNS$  1,2-1,8 M. Значения  $K$  IV в этих р-рах равны  $2,75 \cdot 10^{-23}$  (в присутствии избытка ионов  $NO_3^{-}$ ) и  $3,65 \cdot 10^{-24}$  (в отсутствие ионов  $NO_3^{-}$ ). В смеси  $H_2O$  — III при конц-ии III 10 M установлено образование IV и V. Величины  $K$  IV составляют  $(3,07-6,71) \cdot 10^{-20}$  (при  $[KCNS] = 0,239-1,42$  M); для  $V/K$  равны  $8,06-9,34 \cdot 10^{-20}$  (при  $[KCNS] = 0,96-2,15$  M). В чистом III установлено образование  $Hg(CNS)_2^{2-}$  и  $Hg(CNS)_3^{3-}$ ,  $K$  которых имеют порядок  $10^{-27}$ . В  $H_2O$  установлено образование IV ( $K = 8,93 \cdot 10^{-23}$ ) и V ( $K = 2,13 \cdot 10^{-22}$ ). V образуется при конц-иях  $KCNS$  2,42-3,3 M. Полученные данные указывают, что устойчивость комплексов увеличивается при переходе от  $H_2O$  к смесям с I, II и III и к чистым I, II и III. Максим. число координированных  $CNS$ -групп возрастает до 6 при добавлении к  $H_2O$  менее полярных I, II или III. Авторы объясняют это снижением активности  $H_2O$  за счет взаимодействия с неводн. р-рителем, что приводит к ее более легкому вытеснению  $CNS$ -группами из внутренней сферы комплексов  $Hg(2+)$ . В чистых I, II и III число координированных  $CNS$ -групп снижается вследствие конкуренции молекул р-рителя за место во внутренней координационной сфере. Изменение измеряемых величин  $K$  IV в 9 M I при добавлении ионов  $NO_3^{-}$ , по мнению авторов, указывает на то, что в этом р-ре становится заметным комплексобразование  $Hg(2+)$  с ионами  $NO_3^{-}$ .

В. Шмидт  
5В45. Получение и свойства координационных соединений трихлорида бора и нитрилов. Gergard W., Lappert M. F., Wallis J. W. The preparation and properties of co-ordination compounds of boron trichloride and nitriles. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2178-2181 (англ.).—Смешением эквимольных кол-в охлажденных от 0° до -78° р-ров нитрилов в  $BCl_3$  (I) в инертных р-рителях получены соединения (в скобках приводятся т-ры плавления, инертный р-ритель, выход в %):  $CH_3CNBCl_3$  (II) (—,  $C_6H_6$ , 93);  $C_2H_5CNBCl_3$  (III) (—,  $n-C_5H_{12}$ , 89);  $n-C_3H_7CNBCl_3$  (IV) (—,  $n-C_5H_{12}$ , 98);  $n-C_4H_9CNBCl_3$  (VIII) (131-134°,  $CH_2Cl_2$ , (VI). (—,  $n-C_5H_{12}$ , 87);  $CH_3CHCNBCl_3$  (VII) (135-141°,  $n-C_5H_{12}$ , 99);  $C_6H_5CH_2CNBCl_3$  (VIII) (131-134°,  $CH_2Cl_2$ , 94);  $C_6H_5CNBCl_3$  (IX) (—,  $n-C_5H_{12}$ , 90);  $n-CH_3C_6H_4CNBCl_3$  (X) (136-142°,  $n-C_5H_{12}$ , 94);  $n-ClC_6H_4CNBCl_3$  (XI) (127-133°,  $n-C_5H_{12}$ , 92);  $n-CH_3OC_6H_4CNBCl_3$  (XII) (107-

113°,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 71);  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CNBCl}_2$  (XIII) (121—127°  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 94). Для V и IX криоскопически в бензоле определен мол. вес, подтверждавший выведенные ф-лы соединений. Комплексы II—XIII — белые микрокристаллич. в-ва или жидкости, водой легко гидролизуются до нитрила,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , при пиролизе разлагаются с выделением I и  $\text{HCl}$ . Проведением р-ций замещения показано, что донорные свойства оснований относительно I убывают в последовательности: пиридин > тетрагидрофуран и ди- $n$ -бутилсульфид > ацетонитрил > ациклич. эфиры; акцепторные свойства соединений В иллюстрируются рядом:  $\text{I} > \text{RO} \cdot \text{BCl}_2 > (\text{RO})_2\text{BCl} > (\text{RO})_3\text{B}$ ; при этом способностью соединяться с нитрилами обладает только I.

**5B46.** Комплексы трихлорида бора с пиридином и пиперидином. Greenwood N. N., Wade K. Complexes of boron trichloride with pyridine and piperidine. «J. Chem. Soc.», 1960, March, 1130—1141 (англ.). —  $\text{BCl}_3$  образует с пиридином (Py) и пиперидином (Pip) комплексы  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  (т. пл. 115°),  $\text{BCl}_3 \cdot 2\text{Py}$  (плавится инконгруэнтно при 56°) и  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  (т. пл. 184°). Комплекс  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  — бесцветные кристаллы с плотностью (109—143°)  $d_4^{25} = 1,3511 - 8,932 \cdot 10^{-4}(t - 115)$ , поверхностным натяжением (в том же интервале)  $\gamma = 41,2 - 0,105(t - 115)$  дин/см, динамич. вязкостью (115°)  $\eta = 3,186$  (в санти), уд. электропроводностью (115°)  $\chi = 1,696 \cdot 10^{-8}$  ом $^{-1}$ см $^{-1}$ . Для комплекса  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  найдены значения  $d_4^{25} = 1,2050 - 8,65 \cdot 10^{-4}(t - 185)$  при 175—205°,  $\eta = 2,539$  (184°),  $\chi = 1,644 \cdot 10^{-8}$  (184°). Измерено давление диссоциации  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  при 175—195° и определены теплота испарения жидкого  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$ , равная 17,7 ккал/моль, и теплота сублимации  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$ , равная 18,2 ккал/моль. Экстраполированное значение  $t$ -ры кипения для  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  равно 239°/760 мм. Предполагается, что в плаве  $\text{BCl}_3 - \text{Py}(\text{Pip})$  существует равновесие  $2\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  (или  $\text{Pip}$ )  $\rightleftharpoons [\text{Py}_2\text{BCl}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$  (соответственно для  $\text{Pip}$ ), причем степень ионизации составляет ~1%. Сняты ИК-спектры поглощения (в области прisms из  $\text{NaCl}$ ) комплексов  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$ ,  $\text{PyHCl}$  и  $\text{PyHBCl}_2$ . Спектры  $\text{Py}$  и  $\text{Pip}$  испытывают существенное изменение при образовании комплексов. Полосы поглощения при ~1113 (1100 в р-рах бензола) и 1245 см $^{-1}$  (1220 и 1236 в р-рах бензола) в спектрах соответственно  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  и  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  отнесены к вал. кол. B—N. Полосы при 717 и 799 см $^{-1}$  в спектре  $\text{PyHBCl}_2$  отнесены соответственно к частотам  $\nu_2$  и  $\nu_2 + \nu_3$  колебаний тетраэдра  $\text{BCl}_4^-$ ; полосы при 723 и 799,813 см $^{-1}$  в спектре  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Py}$  и при 690 и 798 см $^{-1}$  в спектре  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  отнесены к частотам колебаний связей B—Cl. Широкие полосы около 2600—2800 см $^{-1}$  в спектрах  $\text{PyH}^+$ -содержащих соединений отнесены к вал. кол. N—H $^+$ . Частоты вал. кол. NH для  $\text{Pip}$  понижаются при образовании комплекса  $\text{BCl}_3 \cdot \text{Pip}$  от ~3291 до ~3157 см $^{-1}$  (3169 в р-рах бензола), что объясняется оттягиванием свободной электронной пары с атома N при образовании связей в комплексе. Обсуждается изменение частот колебаний  $\text{Py}$  и  $\text{Pip}$  при образовании комплексов.

**5B47.** Медленный изотопный обмен внутрикомплексных соединений индия в воде и в безводном органическом растворителе. Saito K., Tamura M. Slow isotopic exchange of chelate compounds of indium in water and in anhydrous organic solvent. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 334—335 (англ.). — Изучена скорость изотопного обмена при комнатной  $t$ -ре в водн. р-рах с ионной силой 0,1 между 0,0007 M р-ром  $\text{In}^{3+}$  и 0,0009 M р-ром комплекса  $\text{In}$  с N-2-оксипропилендиамин-N,N',N'-триуксусной к-той, меченым  $\text{In}^{114}$ . Периоды полураспада  $\tau$  при pH 1,85; 2,62; 2,85; 3,44; 4,64; 5,80 и 8,05 соответственно равны 10, 138, 176 мин., 6, 48 час., 7 и > 20 суток. Скорость обмена возрастает с повышением конц-ии  $\text{H}^+$  и пропорциональна ей при pH < 4; по мнению авторов, это объясняется тем, что в состав комплекса входит координированная вода и при pH ~5 начинается образование гидроксокомплекса. Для обмена 0,0251 M р-ра ацетилацетоната  $\text{In}$  и меченого  $\text{In}^{114}$  0,0307 M р-ра оксината  $\text{In}$  в безводн.  $\text{CHCl}_3$  при 25° значение  $\tau = 11$  мин.

**5B48.** Изучение экстракции комплекса лантана с бензоилацетоном. Starý J. Untersuchung der Extraktion des Komplexes von Lanthan mit Benzoylacetone. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 86—92 (нем.; рез. русск.). — В результате изучения экстракции La р-рами бензоилацетона в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$  установлено, что в водн. фазе образуется комплекс  $\text{LaR}_3$  (I), где R — анион бензоилацетона, и что I переходит в органич. р-ритель. Рассчитаны коэф. распределения I между водн. фазой и органич. р-рителями и вычислены константы устойчивости комплексных катионов и нейтр. комплексов La с бензоилацетоном. Разработан экстракционный метод отделения радиохимически чистого  $\text{La}^{140}$  без носителя от  $\text{Ba}^{140}$ , образовавшегося в результате деления. Это разделение основано на том, что в интервале pH 10—11 Ba не экстрагируется 0,1 M р-ром бензоилацетона в  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

**5B49.** О карбонатных соединениях четырехвалентного церия. Головин В. А., Поспелова Л. А. «Ж. неорг. химии», 1960, 5, № 5, 1036—1043. — Взаимодействием солей  $\text{Ce}(4+)$  с карбонатными р-рами синтезированы комплексы трех типов: гексакарбодцератного  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NH}_3)_6][\text{Ce}(\text{CO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I); пентакарбодцератного  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II); выделенный также в других гидратных формах с 3  $\text{H}_2\text{O}$  (III) и 4  $\text{H}_2\text{O}$  (IV),  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ce}(\text{NH}_3)_6][\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (V),  $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (VI), повторно синтезирован по методу Лортие (Lortie L., Ann. chim., 1930, 10, 407) относящийся к этому типу  $\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (VII); тетракарбодцератного  $(\text{CN}_3\text{H}_5)_4[\text{Ce}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VIII) и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Кристаллолитич. характеристики: I — ромбич. кристаллы с  $n_g = 1,63$ ,  $n_D = 1,61$ ; II — плоские пластинки или шестигранники,  $n_g = 1,63$ ,  $n_D = 1,56$ ; III — желтые бипирамиды,  $n_D = 1,57$ ,  $n_g = 1,63$ ; IV — игольчатые кристаллы ромбич. сингонии,  $n_D = 1,61$ ,  $n_g = 1,57$ ; V — объемные многогранники низкой сингонии,  $n_g = 1,63$ ,  $n_D = 1,61$ ; VI — мелкокристаллич. желтый порошок; VII — ярко-желтые кристаллы с  $n_g = 1,54$ ,  $n_D = 1,51$ ; VIII — желтые иголы,  $n_g = 1,64$ ,  $n_D = 1,621$ . Соединения исследованы термографически; показано, что при нагревании комплексы тетракарбодцератного типа удерживают более прочно 2  $\text{H}_2\text{O}$ , пентакарбодцератного — одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . В соответствии с этим рассмотрен состав внутренней сферы полученных соединений. Обсуждено строение карбонатных соединений  $\text{Ce}(4+)$  с позиций координационной теории. Координационное число  $\text{Ce}(4+)$  принимается равным 8; предполагается, что  $\text{CO}_3^{2-}$ -группа в карбонатных соединениях  $\text{Ce}(4+)$  может обладать координационной емкостью 1 и 2 даже в одной и той же комплексе. Это предположение в известной мере подтверждается результатами потенциометрического титрования соединений пенте- и тетракарбодцератного типа 0,1 M  $\text{HCl}$ .

**5B50.** Гидролиз циклопентадиенилтрихлорида. Porri L., Corradini P., Morero D., Allegretti G. Idrolisi del titanio ciclopentadienile trichloruro. «Chimica e industria», 1960, 42, № 5, 487 (итал.). — Рентгенографическим и ИК-спектрографическим методами установлено, что противоречивые данные, приведенные в литературе при описании свойств  $\text{TiCl}_3\text{C}_5\text{H}_5$  (I) (РЖХим, 1959, № 6, 18751; 1959, № 23, 82377), связаны с тем, что во 2-м случае был исследован продукт гидролиза I, а именно  $\text{Ti}_2\text{Cl}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (II) (РЖХим, 1960, № 10, 37666). I превращается в II в присутствии

соедов  
1%-ноч

5B51.  
полики  
кислос  
мных  
colorim  
log h  
Zs a k  
wolfra  
Acad. R  
(рум.;  
фосфор  
: NaMo  
рования  
деления  
III. Ф  
фосфор  
H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>  
гидро-  
H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>  
серий H  
серий H  
W: P =  
мо-4-фос  
РЖХим,  
5B52.  
растворе  
Calu C  
ale acid  
Acid. RP  
русск.,  
акво-12-  
ния р-ц  
став I в  
-H<sub>2</sub>O. M  
ность 10  
5B53.  
трага с  
Пушле  
В. Г. «Р  
экстрак  
ли) пока  
тиловым  
страгир  
UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)  
станты у  
R — ди-  
UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)  
· 10<sup>4</sup> при  
зано, ч  
= f(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
K — коэф  
органич.  
метствен  
значения  
экстракц  
· 2R<sup>+</sup> и U  
обобщение  
5B54.  
мидов. X  
генов из  
Alexan  
lis B. St  
halides, X  
from infr  
82, № 8,  
ности ИК  
конц-ию  
2,5 M), в  
са JCl с O  
в ранее  
дствери



следов воды, напр. при 10-минутном кипячении 0,5-1%-ного р-ра I в бензоле, насыщенном водой.

Б. Каплан  
5B51. Колориметрическое исследование гетерополикислот. II. Устойчивость фосфорномолибденовых кислот. III. Образование фосфорномолибденово-вольфрамовых гетеротриацидот в водных растворах. Studiul colorimetric al heteropoliacizilor. II. Zsakó I., Balogh G. Stabilitatea acizilor molibdato-fosforici. III. Zsakó I. Formarea heterotriacizilor fosfo-molibden-wolframici în soluții apoase. «Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 227—232; 233—243 (рум.; рез. русск., франц.).—II. Изучена устойчивость фосфорномолибденовых к-т с отношениями  $\text{Na}_3\text{PO}_4 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 = 1:3, 1:6, 1:9, 1:14, 1:12, 1:15$  при титровании конц.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также путем определения оптич. плотности р-ров.

III. Фотоколориметрич. методом изучена система фосфорномолибденовая к-та (I) —  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) —  $\text{H}_2\text{O}$ . Измерена оптич. плотность E трех серий р-ров при постоянных конц-ях: в 1-й серии I и  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), во 2-й серии I и  $\text{HNO}_3$  и в 3-й серии  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ). Показано, что для всех серий кривые  $\Delta E$  имеют минимум при отношении  $W:P = 4:1$ , что указывает на образование 4-вольфрамо-4-фосфорномолибденовой к-ты. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 18, 72627.

Из резюме авторов  
5B52. Физико-химическое исследование водных растворов метавольфрамовой кислоты. Ripan R., Calu C. Studiul fizico-chimic asupra soluțiilor apoase ale acidului metawolframic. «Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 217—226 (рум.; рез. русск., франц.).—Экспериментально проверен состав явля-12-вольфрамовой к-ты (I). На основании изучения р-ции разложения и основности показано, что состав I в водн. р-рах соответствует ф-ле  $\text{H}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Миним. основность I равна 6, а максим. основность 10.

Из резюме авторов  
5B53. Изучение комплексобразования уранилнитрата с фосфорорганическими соединениями. II. Пушленков М. Ф., Никитина Г. П., Водев В. Г. «Радиохимия», 1960, 2, № 2, 215—221.—Методом экстракции (изучалась экстракция в  $\text{CCl}_4$  из водн. фазы) показано, что состав комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с *n*-бутиловым эфиром ди-*n*-бутилфосфиновой к-ты (R), экстрагируемого в  $\text{CCl}_4$  из водн. фазы, соответствует ф-ле  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{R}$ . Определены концентрационные константы устойчивости комплексов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{R}'$ , где  $\text{R}'$  — ди-*n*-бутиловый эфир *n*-бутилфосфиновой к-ты, и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{R}$ , равные соответственно  $6,03 \cdot 10^2$  и  $2,95 \cdot 10^4$  при 25° и ионной силе  $\mu$  р-ров, равной 0,714. Показано, что кривизна графика  $\ln \text{NO}_3 - \frac{1}{2} \ln \text{R}''/K = \frac{1}{2} \ln \text{NO}_3 - \frac{1}{2} \ln \text{R}''$  ( $\text{R}''$  — молекула три-*n*-бутилфосфиноксиды,  $K$  — коэф. распределения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  между водн. и органич. ( $\text{CCl}_4$ ) фазой, индексы  $b$  и  $o$  обозначают соответственно  $K$  водн. и органич. фазы) при постоянных значениях  $\mu$ ,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{R}]$ , по-видимому, обусловлена экстракцией в органич. фазу комплексов  $\text{UO}_2\text{NO}_3\text{ClO}_4 \cdot 2\text{R}'$  и  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{R}''$  наряду с  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{R}$ . Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 23, 81656.

Ю. Х.  
5B54. Исследования химии галогенов и полигалогенидов. XIX. Константы образования комплексов галогенов из измерений в инфракрасной области. Porov Alexander I., Humphrey Ray E., Person Willis B. Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. XIX. Formation constants of halogen complexes from infrared measurements. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1850—1852 (англ.).—Из измерений интенсивности ИК-полос р-ров в  $\text{CCl}_4$ , содержащих постоянную конц-ю  $\text{JCl}$  (0,1 *M*) и переменную конц-ю  $\text{C}_6\text{H}_6$  (0,5—2,5 *M*), вычислена константа образования  $K$  комплекса  $\text{JCl}$  с  $\text{C}_6\text{H}_6$ , равная  $0,7 \pm 0,2$ ; близость этой величины к ранее найденной из измерений в УФ-области (0,54) подтверждает применимость метода. Найденные тем

же методом значения  $K$  комплексов JCN с диоксаном, метразолом (пентаметилентетразолом) и пиридином равны соответственно  $1,2 \pm 0,4$ ,  $15 \pm 3$  и  $51,5$  (конц-ия в моль/л). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1959, № 14, 48502.

И. Рысс  
5B55. Химия координационных соединений актиноидов. Comyns A. and E. The coordination chemistry of the actinides. «Chem. Revs», 1960, 60, № 2, 115—146 (англ.)

5B56. Спектрофотометрическое исследование образования нитратных комплексов соединений плутония в ацетоне. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г. «Радиохимия», 1960, 2, № 3, 301—306.—Спектрофотометрическим методом изучено комплексобразование  $\text{PuO}_2^{2+}$  с  $\text{NO}_3^-$  в р-рах ацетона. В качестве соединений  $\text{Pu}(6+)$  использовались  $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ , а в качестве донора группы  $\text{NO}_3^-$  — нитрат пиридина. Показано, что в обоих случаях в системах образуются устойчивые комплексы с отношением  $\text{PuO}_2 : \text{NO}_3 = 1:2$  и  $1:3$ . Получены спектры поглощения (СП) р-ров  $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3$  в ацетоне (400—1000 мμ). СП комплекса 1:3 существенно отличается от СП р-ров  $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ . При комплексобразовании в СП р-ра  $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$  уменьшается интенсивность полосы при 830 мμ и увеличивается при 810 мμ. Образование комплекса 1:3 сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения при 810 мμ и смещением максимума к 805 мμ. Полоса поглощения около 805 мμ имеет небольшую интенсивность и обладает тонкой структурой с расстоянием между компонентами 180—190 см<sup>-1</sup>. В СП не обнаружены изменения при комплексобразовании, аналогичные изменениям в случае образования три-нитратопуридила.

Ю. Харитонов  
5B57. Роданок комплексы трехвалентного железа в водных и неводных растворах. Okáč A., Hniličková M. Eisen (III)-Rhodanokomplexe in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 1, 68—75 (нем.; рез. русск.).—Фотометрически исследованы комплексы  $\text{Fe}(3+)$  с роданидом в разб. водн., спирт., ацетоновых и диоксановых р-рах. Р-ры, применяемые в колориметрии, содержат преимущественно комплекс  $\text{FeSCN}^{2+}$ , а в органич. р-рителях находится также комплекс  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ . Аналитически исследовано извлечение недиссоциированного комплекса  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  эфиром. Из результатов потенциометрич. титрования нельзя сделать вывод о ступенчатом образовании в ряду роданоккомплексов  $\text{Fe}(3+)$ .

Резюме авторов  
5B58. Равновесия и кинетика в растворах этилендиаминтетраацетатокобальтата и кинетика образования этого комплекса из хлорэтилендиаминтетраацетатокобальтата и его сопряженной кислоты. Dyke R., Higginson W. C. E. Equilibria and kinetics in solutions of ethylenediaminetetraacetatocobalt (III) and the kinetics of the formation of this complex from chloro (ethylenediaminetriacetatocobalt) cobalt (III) and its conjugate acid. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 1998—2003 (англ.).—В р-рах  $\text{CoY}^-$ , где  $\text{Y}^-$  — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты, при  $\text{pH} < 2$  протекает медленная обратимая р-ция  $\text{H}^+ + \text{CoY}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCoY} + \text{H}_2\text{O}$  (I). Спектрофотометрически определены константа равновесия р-ции  $K$  и константы скорости прямой ( $k$ ) и обратной ( $k'$ ) р-ций, соответствующих ур-нию  $-\frac{d[\text{CoY}^-]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{CoY}^-] - k'[\text{I}]$ . При ионной силе  $\mu$  1,0 и т-рах 15,0; 20,0 и 25,0° значения  $K$  соответственно равны 1,44; 1,32 и 1,28 л/моль,  $\lg K = (2220 \pm 200)/2,303 RT + (-7,1 \pm 0,6)/2,303 R$ . В той же области т-р  $\lg k = (15,4 \pm 0,3) - (23400 \pm 500)/2,303 RT$  л/моль<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> и  $\lg k' = (16,9 \pm 0,3) - (25600 \pm 400)/2,303 RT$  мин<sup>-1</sup>. Механизм р-ции не выяснен. Спектрофотометрически исследована кинетика р-ций отщепления  $\text{Cl}^-$  от  $\text{CoYCl}^-$  и  $(\text{H})\text{CoYCl}^-$  (II). Обе р-ции протекают с одинаковой скоростью и являются процессами 1-го по-

рядка; следовательно, отсутствуют кинетич. доказательства сосуществования в р-ре заметных кол-в геометр. изомеров. Соответствующие кинетич. уравнению  $-d[I]/dt = d[CoY]/dt = k'[II]$  логарифм константы скорости  $k''$  при  $\mu = 1,0$  в 35–55° равен  $\lg k'' = (13,4 \pm 0,3) - (23\,450 \pm 400) / 2,303 RT$  мин.<sup>-1</sup>. И. Рысс 5В59.

**Стереохимия неорганических комплексных соединений. XXV. Транс-комплекс триэтиленетрамина.** Selbin J., Bailar John C., Jr. The stereochemistry of complex inorganic compounds. XXV. A trans complex of triethylenetetramine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1524–1526 (англ.). — Описаны методы синтеза *транс*- и *цис*-[Co(Trien)Br<sub>2</sub>Br] (I и II), где Trien — триэтиленетрамин. Для синтеза I к водн. р-ру [Co(Trien)-Cl<sub>2</sub>Cl] (III) прибавляют 41%-ную HBr и упаривают на водяной бане до появления зеленой корки *транс*-[Co(Trien)Br<sub>2</sub>Br·HCl] (IV); отфильтровывают IV, промывают спиртом и эфиром и сушат при 90°. Нагревают IV 2 дня при 110° для превращения в зеленый I. По другому методу растворяют CoBr<sub>2</sub> в воде, содержащей 41%-ную HBr, прибавляют безводн. Trien и по каплям при размешивании 30%-ную H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; при этом т-ра р-ра повышается до 60°. После прекращения выделения газа прибавляют немного NH<sub>4</sub>Br и охлаждают фиолетовый р-р во льду. Выделившиеся фиолетовые кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом; при этом отбрасывается фиолетовая примесь и остаются темно-зеленые кристаллы I. Для синтеза II растирают III с Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в небольшом кол-ве CH<sub>3</sub>OH; прибавляют CH<sub>3</sub>OH и отфильтровывают осадок AgCl и избыток Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Упаривают темно-красный фильтрат и к полученному вязкому красному маслу (вероятно, [Co(Trien)CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) прибавляют конц. HBr до прекращения выделения CO<sub>2</sub>. Затем р-р нагревают, кристаллизуют на холоду, промывают выделившиеся красно-фиолетовые кристаллы спиртом и эфиром и сушат их при 110°. Строение I и II установлено на основании большого сходства ИК-спектров I и *транс*-III. Более легкое (по сравнению с *транс*-III) выделение чистого I объяснено тем, что больший размер Br способствует образованию плоской конфигурации молекулы Trien в комплексе; смежные атомы Br должны вызывать неустойчивость II, в особенности в плотноупакованном твердом состоянии. I активизируется быстрее, чем II; теоретич. кол-во Ag<sup>+</sup> осаждает из свежеприготовленных холодных р-ров I или II весь или соответственно 5/6 содержащегося в комплексе брома. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1960, № 15, 60838. И. Рысс 5В60.

**Получение и свойства трис-этаноламин-кобальта-комплексов.** Yoneda Hayami, Kida Sigeo. Preparation and properties of trisethanolamine cobalt (III) complexes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2139–2141 (англ.). — Взаимодействием [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH в отношении 1:3 получена смесь комплексов [Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и [Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] (получены также бромиды и перхлораты). Электропроводность смеси отвечает отношению комплексов в смеси, равному 1:1. Состав и свойства смеси комплексов в р-ре показывают, что она представляет собой двойную соль, состоящую из комплексных солей разных типов. Однако отсутствие влияния аниона на состав смеси противоречит этому; рассмотрены 2 возможные структуры комплекса, обусловленные наличием водородных связей. При действии на охлажд. р-р смеси комплексов 6 н. р-ра NaOH получен неэлектролит [Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]. Н. Лобанов 5В61.

**Некоторые внутрикомплексные соединения трехвалентного кобальта с диэтиленetriамином.** Scauton P. H., Mattern J. A. Some inner complexes of cobalt (III) with diethylenetriamine. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 13, № 3-4, 248–253 (англ.). — Синтезированы кристаллич. внутрикомплексные соединения Co(3+) с диэтиленetriамином (R), занимающим 3 ко-

ординационных места: [CoR(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (I), [CoR(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl] (II), [CoRCl<sub>3</sub>] (III), [CoR(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl] (IV), [CoR(SCN)<sub>3</sub>] (V), [CoR(SCN)<sub>2</sub>OH] (VI) и [CoR(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (VII). Комплекс I получен действием R в водн. р-рах на Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] или *транс*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], а также при прибавлении водн. р-ра R к водн. р-ру Co(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + NaNO<sub>2</sub> (рН 5–6), через который пропускать ток воздуха. Не удалось выделить какое-либо соединение при проведении р-ции R с *цис*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. II образуется при растворении I в водн. 6 н. р-рат HCl, а III — при нагревании р-ров I в конц. HCl. IV получен действием NH<sub>3</sub> на II в водн. р-рах при нагревании, V — действием R на смесь Co(SCN)<sub>2</sub> + KSCN в абс. спирте в токе воздуха, VI — действием водн. р-ра R на р-р Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + KSCN в токе воздуха (рН 4–6). VII образуется при нагревании р-ров I в водн. HNO<sub>3</sub>. Комплекс I устойчив, не растворяется в обычных органич. р-рителях (растворимость в воде 0,003 моль/л), очень медленно реагирует с к-тами при комнатной т-ре. II лучше растворяется в воде, чем I, не гидролизуются и не диссоциируют в нейтр. и кислых р-рах; AgNO<sub>3</sub> медленно осаждает весь хлор из I. Комплекс III — кристаллы коричневого цвета, растворяющиеся в воде и подвергающиеся гидролизу. V легко гидролизуются до VI. Комплекс VI — очень устойчивое соединение, растворимость которого зависит от рН среды. VIII — в-во фиолетового цвета, растворяется в воде. На основании того, что спектр поглощения (СП) водн. р-ров I сходен со СП водн. р-ров *транс*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], что невозможно получить I из *цис*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], невозможно распечатать на оптич. изомеры соединения [CoR<sub>2</sub>X<sub>3</sub>], где X — однозарядный анион, сделав вывод, что в комплексах Co(3+) триденатный лиганд занимает 3 координационных места в одной плоскости, так что I имеет *транс*-конфигурацию по отношению к средним атомам N из R. СП водн. р-ров II и IV сходны со СП комплексов, в которых две NO<sub>2</sub>-группы находятся в *транс*-конфигурации II и IV по отношению к NO<sub>2</sub>-группам. Ю. Харитонов 5В62.

**Комплексы двухвалентного никеля в водных растворах, содержащих оксалат-ион и этилендиамин.** Watters James I., DeWitt Robert. The complexes of nickel (II) ion in aqueous solutions containing oxalate ion and ethylenediamine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1333–1339 (англ.). — Проведено спектрофотометрич. исследование образования комплексных ионов Ni(2+), содержащих C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и En. Теоретически установлены условия, дающие возможность вычислить константы комплексообразования. Получены из водн. р-ров, содержащих избыток K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и стехиометрич. кол-во Ni<sup>2+</sup> и En, смешанные комплексы [Ni(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>En]<sup>2-</sup> и [NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>En]<sup>2-</sup>; при меньшем кол-ве C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> получен [NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>En]. Ступенчатые константы образования смешанных комплексов равны: [NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>En]<sup>2-</sup> 10<sup>10,15</sup>, [Ni(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>En]<sup>2-</sup> 10<sup>13,02</sup>; [NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>En]<sup>2-</sup> 10<sup>16,15</sup>. Н. Лобанов 5В63.

**Комплексные соединения родия с тиосульфатом и этилендиамин.** Черняев И. И., Майорова А. Г. «Ж. неорг. химии», 1960, 5, № 5, 1074–1084. — Изучено взаимодействие Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (I) с (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (II) и [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (III) в водн. р-рах в присутствии избытка En, который по-видимому, предотвращает восстановление Rh(3+) понов S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и способствует образованию тиосульфатных комплексов Rh(3+). При р-ции I с II образуется 4-ядерный комплекс [Rh<sub>4</sub>13S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8En]Na<sub>10</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·11,5H<sub>2</sub>O (IV). Высушенный IV — порошок желтого цвета, разлагается при 130°, диматнитен, растворяется в разб. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в р-рах NH<sub>4</sub>OH и NaOH, не растворяется в органич. р-рителях и CH<sub>3</sub>COOH, разлагается с воспламенением при р-ции с конц. HNO<sub>3</sub>. Водн. р-ры IV имеют слабощел. р-цию. Мол. электропроводность (в воде) и мол. вес IV (определен криоскопически) р-р II вы-

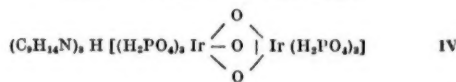
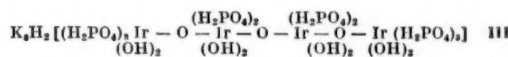
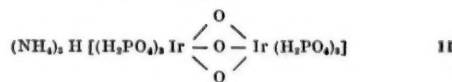
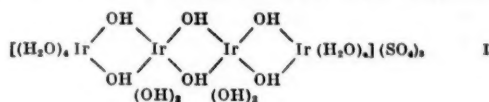
титровывае  
отличие с  
S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В водн  
ру IV соде  
ру IV  
10 монокл  
ние 5–2  
[Rh<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  
дительно  
комплекс  
и VI под  
ности V  
(криоскоп  
рошок же  
V разлага  
объяснен  
имеет стр  
[RhEn<sub>2</sub>NaS  
щепления  
рауется  
—S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—R  
образован  
напления  
щепления  
учетом по  
зудает VI  
дентатны  
с I образ  
(VII), кот  
[Rh<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  
измерени  
весов (кр  
магнитны  
р-ров VII  
комплекс  
[Rh(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  
En<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. В  
ным лига  
5В64.  
формой к  
С. И., Са  
№ 4, 832  
при выпад  
HClO<sub>4</sub> и I  
что в HCl  
красное м  
нение вы  
охлажд. х  
нашй р-р  
криоскоп  
:SO<sub>4</sub> = 4:  
—0,31·10  
туру I. И  
Ba<sup>2+</sup>. Сол  
нем IrO<sub>2</sub>  
лагают, ч  
Получены  
кривая I,  
H<sub>2</sub>O, вход  
475° прои  
Ir, который  
на крива  
зентность  
Мора. При  
ается в  
р-ра K<sub>2</sub>PO  
в лед. С  
флюидов  
которых от  
определен  
ными стру  
р-р II вы  
растворим

титруются только 14 групп  $S_2O_3$ , что указывает на отличие одной  $S_2O_3$ -группы в IV от остальных групп  $S_2O_3$ . Вхождение двух ионов  $Na^+$  во внутреннюю сферу IV подтверждено также моным обменом воды. р-р IV на анионите, при котором в р-р переходят 10 ионов  $Na^+$ . При кипячении водн. р-р IV в течение 5–20 мин. происходит расщепление IV до  $[Rh_6S_2O_3Na_2S_2O_4En]Na_4(NH_4)_3 \cdot 3H_2O$  (V), а при более длительном кипячении ( $\sim 1$  час) — до одноядерного комплекса  $[Rh_3S_2O_3_2En]Na_2(NH_4) \cdot 3.5H_2O$  (VI). Ф-лы V и VI подтверждены измерениями мол. электропроводности V и VI в воде и определением их мол. веса (криоскопически, в водн. р-рах). Высушенный V — порошок желтого цвета, VI — кирпично-красного цвета. V разлагается при  $130^\circ$ .  $NH_3$  расщепляет IV до V. Для объяснения расщепления IV предполагается, что IV имеет структурную ф-лу  $[Rh(S_2O_3)_6RhEn_5Na_3S_2O_3]_2 \cdot [RhEn_5Na_2S_2O_3Rh(S_2O_3)_6]Na_{10}(NH_4)_6 \cdot 11.5H_2O$ . При расщеплении IV удаляется мостиковая  $S_2O_3$ -группа и образуется V, имеющий структурную ф-лу  $[Rh(S_2O_3)_5 - S_2O_3 - RhEn_5Na_2S_2O_3Na_4(NH_4)_3 \cdot 3H_2O]$ . Для объяснения образования VI предполагается, что при длительном кипячении водн. р-р IV в р-ции с продуктами расщепления принимают участие молекулы En, так что, с учетом повышенного транс-влияния  $S_2O_3$ -групп, образуется VI, в котором одна из молекул En является бидентатным лигандом. Установлено, что при р-ции III с I образуется 2-ядерный комплекс  $[Rh_2S_2O_3_4EnNa_8]_2$  (VII), который в аммиачном р-ре расщепляется до  $[Rh_3S_2O_3_2En]Na_3$  (VIII). Ф-лы VII и VIII подтверждены измерениями мол. электропроводности (в воде) и мол. весов (криоскопически, в водн. р-рах). VII и VIII диамагнитны. При потенциометрич. титровании водн. р-р IV оттитровываются лишь 6 групп  $S_2O_3$ . Для комплексов VII и VIII предложены структурные ф-лы  $[Rh(S_2O_3)_3En_2 - S_2O_3 - Rh(S_2O_3)_3En_2Na_8]$  и  $[Rh(S_2O_3)_3En_2Na_8]$ . В VIII одна из молекул En является бидентатным лигандом.

Ю. Харитонов

5В64. Комплексные соединения иридия (IV) с фосфорной кислотой. Пшеняцын Н. К., Гилзбург С. И., Сальская Л. Г. «Ж. неорг. химии», 1960, 5, № 4, 832–841. — Изучены соединения, образующиеся при выпаривании хлороридата или хлоридата с  $HClO_4$  и  $H_3PO_4$  в присутствии окислителей. Показано, что в  $HClO_4$ , а также в разб. р-рах  $H_3PO_4$  образуется красное многоядерное соединение  $Ir(4+)$ . Это соединение выделено в виде сульфата (I) при вливании охлажд. хлорнокислого р-ра  $H_2[IrCl_6]$  в ацетон, содержащий небольшое кол-во  $H_2SO_4$ ; соль I чрезвычайно гигроскопична и характеризуется отношением  $Ir : SO_4 = 4 : 3$ . Магнитная восприимчивость I равна  $-0.311 \cdot 10^{-6}$ , что указывает на многоядерную структуру I. Ион  $SO_4^{2-}$  из I легко осаждается действием  $Ba^{2+}$ . Соль I легко гидролизует в  $H_2O$  с образованием  $IrO_2 \cdot xH_2O$ . Исходя из этих данных, авторы полагают, что строение I выражается приведенной ф-лой. Получены кривая нагревания и термогравиметрич. кривая I, из которых видно, что при  $140^\circ$  удаляется  $H_2O$ , входящая в состав I, затем по мере нагревания до  $475^\circ$  происходит разложение I до  $IrO_2$  и окисульфата Ir, который при  $500^\circ$  также переходит в  $IrO_2$ . Получена кривая светопоглощения р-р IV. Формальная валентность  $Ir(4+)$  в I подтверждена титрованием солью Мора. При упаривании  $H_2[IrCl_6]$  с  $H_3PO_4$  р-р окрашивается в синий цвет; при добавлении к нему конц. р-ра  $K_2PO_4$  или  $(NH_4)_3PO_4$  и последующем вливании в лед.  $CH_3COOH$  выделяется соответственно темно-фиолетовые или темно-синие соединения, состав которых отвечал ф-лам (II) и (III). Данные, полученные потенциометрич. титрованием р-р IV и III и определением рН их р-р, согласуются с предложенными структурами II и III. Действием  $C_6H_5N \cdot HCl$  на р-р II выделен темно-синий осадок состава (IV), нерастворимый в  $H_2O$ . При действии  $BaCl_2$  на р-р II вы-

делялись нерастворимые васильково-синие кристаллы, состав и свойства которых отвечали ф-ле  $Ba_4H_{12}[(HPO_4)_3Ir - O - Ir(HPO_4)_3] \cdot 3H_2O$  (V). При действии



$AgNO_3$  на р-р II выделялся сине-зеленый порошок  $Ag_3H_{12}[(HPO_4)_3Ir - O - Ir(HPO_4)_3] \cdot 3H_2O$  (VI). Формальная валентность  $Ir(4+)$  в полученных соединениях подтверждена титрованием солью Мора. Соединения не реагируют с  $KMnO_4$ , что указывает на отсутствие в них перекисных мостиков. V и VI обладают почти нулевым магнетизмом, связанным, по мнению авторов, с их многоядерным строением. Определен средний мол. вес III в воде (криоскопич. методом), равный 1680. Кристаллы III и V изотропны; IV и V теряют кристаллизационную воду при  $120-130^\circ$ .

В. Шмидт

5В65. Некоторые аспекты структурной химии соединений платины. Cox E. G. Some aspects of the structural chemistry of platinum. «J. Roy. Inst. Chem.», 1960, 84, Aug., 283–284 (англ.). — Обзорная статья.

5В66. Действие электронов высокой энергии на комплексные соединения платины. Спиды Викт. И., Пирогова Г. Н., Пизжаев А. К., Глазунов П. Я. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 2, 406–408. — Изучено действие электронов с энергией 0,8 Мэв на соли  $K_2PtCl_6$  (I),  $(NH_4)_2PtCl_6$  (II),  $K_2PtCl_4$  (III),  $(NH_4)_2PtCl_4$  (IV),  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$  (V), *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  (VI) и *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  (VII) при мощности дозы  $5 \cdot 10^{19} - 10^{20}$  эв/г сек, интегральной дозе  $10^{22} - 10^{24}$  эв/г и т-ре  $90-95^\circ$  (для III и IV) и  $145-150^\circ$  для остальных солей в токе сухого Ar. В результате облучения происходило восстановление III–VII до металлич. Pt; I не изменялся, II изменялся незначительно. Степень разложения солей изменялась в следующем порядке: VII > VI > V > IV. Из полученных результатов видно, что аммонийные соли разлагаются легче, чем калиевые; соединения, содержащие во внутренней сфере различные лиганды, разлагаются быстрее, чем соединения с одинаковыми лигандами; соединения  $Pt(2+)$  разлагаются легче, чем соединения  $Pt(4+)$ ; *транс*-изомер разлагается легче, чем *цис*-изомер. Показано, что в интервале доз  $10^{22} - 5 \cdot 10^{23}$  степень разложения комплексов  $Pt(2+)$  растет; при дальнейшем увеличении интегральной дозы степень разложения остается неизменной. По мнению авторов, это связано с тем, что при высоких интегральных дозах начинает играть заметную роль процесс обратного окисления образующейся свободной Pt атомарным Cl, возникающим при радиационном разложении изученных соединений. Показано, что восстановление растворенных соединений Pt идет при меньших дозах облучения, чем твердых солей; разложение алякис солей идет быстрее, чем тщательно высушенных. Авторы отмечают, что в присутствии  $H_2O$  разложение соединений Pt, вероятно, идет под действием продуктов радиолитиза  $H_2O$ .

В. Шмидт



**5B67.** Устойчивость комплексов двухвалентных металлов с 4-оксисбензотиазолом. Feng Pao Kuo, Fernando Quintus. Stabilities of divalent metal complexes of 4-hydroxybenzothiazole. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2115—2118 (англ.).—Потенциометрическим методом определены константы кислотной диссоциации 4-оксисбензотиазола (I) ( $pK_{\text{NH}} < 2$ ,  $pK_{\text{OH}} 10,75$ ) и константы образования комплексов I с  $\text{Cu}(2+)$ ,  $\text{Pb}(2+)$ ,  $\text{Ni}(2+)$ ,  $\text{Co}(2+)$ ,  $\text{Zn}(2+)$ ,  $\text{Cd}(2+)$ ,  $\text{Mn}(2+)$  и  $\text{Mg}(2+)$ ; значения  $\lg K_1$  равны соответственно 9,28; 7,73; 7,35; 6,88; 6,90; 6,66; 5,36; 4,54;  $\lg K_2$  8,15; 5,69; 6,11; 6,60; 5,92; 5,30; 4,88; 4,00. Условия проведения измерений: 25°, водно-диоксидный р-р (50% по объему). Соединения менее устойчивы, чем соответствующие комплексы с 8-оксихинолином (II), что вызывается, вероятно, уменьшением основных свойств атома N и увеличением кислотных свойств OH-группы в I; порядок убывания устойчивости у соединений 2-валентных металлов с I ( $\text{Cu} > \text{Pb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Mg}$ ) остается, однако, таким же, как и для комплексов с II и другими внутрикомплексосвязующими лигандами (этилендиамин, салицилальдегид). Выделены  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2$  (III),  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2$  (IV),  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2$  (V),  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VI),  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VII),  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VIII). ИК-спектры III—VIII сходны между собой, при этом наибольшее различие наблюдается в спектрах V и VIII. Максимумы поглощения в I при 1570 и 1308  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к колебаниям группы C—O; наблюдаемые у III—VIII аналогичные полосы несколько смещены.

Р. Щелоков

**5B68.** Комплексные соединения галогенидов олова и титана с органическими веществами, содержащими C=O- и -COC-группы. Сумарокова Т., Невская Ю., Ярмухамедова Э. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1705—1714.—Криоскопическим методом (в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ ) изучено взаимодействие  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  с хиноном, фурфуролом, диоксаном и диэтилоксалатом. Установлено образование соединений состава  $(\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$  (I),  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (II),  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (III),  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (IV),  $\text{SnBr}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (V),  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (VI),  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (VII),  $[\text{SnCl}_4 \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$  (VIII),  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (VIII) и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (IX). Димерное строение I и II доказано криоскопич. измерениями. Высказано предположение, что соединения  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  состава 1:1 имеют также димерное строение. Взаимодействием р-ров компонентов в  $\text{C}_6\text{H}_6$  выделены кристаллы I, II, III, V, VI, VII, VIII, IX, а также  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  и полученные ранее другими авторами соединения IV и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (X). Кристаллы всех выделенных соединений плохо растворимы в органич. р-рителях:  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CCl}_4$ . Кристаллы II, III, V, IX растворимы в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . III и IV растворимы в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Кристаллы I и VIII окрашены в красный, II и VI — в желтый цвет; III и IV бесцветны; II возгоняется при 120°, VI — при 170°, IX — при 117° и X — при 150°.

В. Шмидт

**5B69.** Механизм некоторых реакций замещения в октаэдрических координационных соединениях Tobe M. L. The mechanisms of some substitution reactions of octahedral coordination complexes. «Sci. Progr.», 1960, 48, № 191, 483—496 (англ.).—Обзор. Библ. 33 назв.

**5B70.** Стереоспецифические эффекты в комплексах нонах. Кори Э., Бейлар Дж. «Успехи химии», 1960, 29, № 7, 913—928.—Обзор. Библ. 35 назв.

**5B71.** Молекулярные комплексы с переносом заряда и их роль в химических реакциях. Booth David. Charge-transfer molecular complexes and their role in chemical reactions. «Sci. Progr.», 1960, 48, № 191, 435—455 (англ.).—Обзор. Библ. 66 назв.

**5B72.** Полярграфическое определение констант образования комплексных ионов в расплавленном  $\text{LiNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ . Christie Joe H., Osteryoung Robert A. Polarographic determination of formation

constants of complex ions in fused  $\text{LiNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 8, 1841—1844 (англ.).—Полярграфически на капельном Hg-электроде исследовано образование хлорокомплексов 2-валентных Pb, Cd и Ni в расплавленной эвтектике  $\text{LiNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  при 180°. Установлено образование следующих комплексов (в скобках — ступенчатая константа образования):  $\text{PbCl}^+$  (42),  $\text{PbCl}_2$  (3),  $\text{CdCl}^+$  (200),  $\text{CdCl}_2$  (15),  $\text{CdCl}_3^-$  (40),  $\text{CdCl}_4^{2-}$  (5),  $\text{NiCl}^+$  (26),  $\text{NiCl}_2$  (2),  $\text{NiCl}_3^-$  (10); ошибка составляет  $\pm 30\%$  для образования  $\text{MCl}^+$  и  $\text{MCl}_2$  и  $\pm 60\%$  для образования  $\text{MCl}_3^-$  и  $\text{MCl}_4^{2-}$ . Результаты сопоставлены с известными данными для образования комплексов в  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ .

И. Рысь

**5B73.** Синтез и свойства стронциевых и бариевых апатитов. Akhavan Niaki Ali Naghi. Sur la synthèse et les propriétés des apatites strontiques et barytiques. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 705—710 (франц.).— $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (I) получен прибавлением воды. р-ра  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и воды. р-ра  $\text{NH}_3$  ( $d = 0,825$ ) к водно-аммиачному р-ру  $\text{SrCl}_2$ ; р-ция проведена при комнатной т-ре; желатинозный белый осадок промыт водой и высушен при 90° в течение трех дней. I имеет структуру типа апатита; параметры элементарной ячейки:  $a$  9,78,  $c$  7,23 кХ. При нагревании I (со скоростью 300 град/час) до 650° терется 2,2—4,5% воды, часть которой снова поглощается при охлаждении на воздухе; при 650—850° происходит необратимая дегидратация I до  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , сходного по дебаегграмме с  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Гидроксоапатит  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$  (II) получен нейтр-цией воды. р-ра  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1,71$ ) р-ром  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ; осадок отфильтрован горячим и высушен при 90° в течение 3 дней. При нагревании II непрерывно теряет воду вплоть до 1000°; прокаленный при 1000° II не присоединяет воды; параметры элементарной ячейки II практически не изменяются. В смесях II и  $\text{SrF}_2$  при 600—1000° протекает р-ция II +  $\text{SrF}_2 \rightarrow [\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot \text{SrF}_2$  (III) +  $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$ . В токе  $\text{CO}_2$  при 950° II, предварительно прокаленный при 1000°, образует  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot \text{Sr}(1-x)(\text{OH})_2x\text{CO}_3$  (IV) с  $x = 0,2$ ; при этом  $\alpha$  растет до 9,86 кХ,  $\alpha$  с незначительно убывает (до 7,23 кХ). В атмосфере, не содержащей  $\text{CO}_2$ , IV начинает разлагаться при 900°, быстро разлагается при 1200° и полностью разлагается при 1300°. В смесях IV и  $\text{SrF}_2$  при 900° образуются III,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При попытках осаждения фосфата Ba в условиях, аналогичных примененным при получении I, образуется имеющая структуру апатита смесь  $[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (V) и гидроксоапатита (VI), по-видимому, являющегося продуктом гидролиза V; при pH 9,5 повышение т-ры синтеза уменьшает содержание V в смеси при 90°, по-видимому, образуется хлорапатит Ba. При нейтр-ции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  действием  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в условиях, аналогичных примененным при синтезе II, получен безводн.  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ . Сопоставлены свойства аналогичных фосфатов Ca, Sr и Ba.

И. Рысь

**5B74.** Образование муллита из каолиновых минералов при низкой температуре. Okuda Hiroshi. Formation of mullite from kaolin minerals at low temperature. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 4, 560—561 (англ.).—Показано, что переход каолинов в муллит в присутствии LiF может происходить при т-ре  $< 900^\circ$ . Образование муллита из каолинита в галлуазита с добавками 2,5, 5 и 10% LiF начинается при т-рах соответственно 700—800, 700 и 550°. Одновременно образуется также  $\beta$ -сподумен.

В. Росоловский

**5B75.** Физико-химическое изучение разложения двойной соли барий-титанил-оксалата. Стриков Б. В., Лапичник А. В., Власов Л. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 2009—2014. При синтезе тетрагидрата титанилоксалата бария (I) новым методом приведены физ.-хим. исследования свойств I и продуктов его термич. разложения.

На основании данных комплексного термографич. и термогравитационного, хим., газового и рентгеновского анализов и определения уд. весов установлен ступенчатый характер термич. разложения I по схеме:  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{230^\circ} \text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{520^\circ} \text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \xrightarrow{670^\circ} \text{BaTiO}_3 \xrightarrow{710^\circ} \text{BaTiO}_3$ . Показано, что конечным продуктом разложения I является титанат бария с тетрагон. структурой при комнатной т-ре, т. е. обладающий сегнетоэлектрич. свойствами.

Резюме авторов

5B76. Реакция между алюминием и атомарным водородом. Siegel Bernard. The reaction between aluminum and atomic hydrogen. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 7, 1535—1537 (англ.).—Для выяснения возможности прямого синтеза гидридов Al изучена р-ция атомарного водорода с Al-пленкой и парами Al. При действии диссоциированного при 1500° водорода на пленку Al, напыленную в вакууме на стеклянную поверхность и охлажденную до —195°, происходит только физ. адсорбция водорода. Путем медленного испарения Al-проволоки при 1100° в атмосфере  $\text{H}_2$  в сосуде, охлажденном до —195°, удалось получить продукт с отношением H:Al от 0,19 до 1,02. По-видимому, смесь состоит из металлич. Al и полимерного гидрида ( $\text{AlH}_3$ ). Гидрид Al устойчив до —78°, выше разлагается с измеримой скоростью, энергия активации разложения 14,4 ккал/моль. Автор считает более вероятным гетерог. течение реакции Al с  $\text{H}_2$  с участием стенки, чем реакцию в газовой фазе.

В. Росоловский

5B77. Восстановление мокрым способом нерастворимых хроматов серебра, свинца и бария двуокисью серы. Lal Kundan, Kaushik Roshan Lal. Wet reduction of insoluble chromates of silver, lead and barium by sulphur dioxide. *J. Indian Chem. Soc.*, 1960, 37, № 3, 181—184 (англ.).—Суспензия хромата в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хранилась в закрытом сосуде в темноте при периодич. встряхивании. Через различные промежутки времени производился анализ части р-ра и осадка. В случае  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{PbCrO}_4$  р-ция закончилась за 75 и 90 дней соответственно, причем 90—91% исходного Cr перешел в  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и 9—10% — в  $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ . В осадке находились  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  и  $\text{PbSO}_3$ . Р-ция с  $\text{BaCrO}_4$  остановилась на 34-й день, так как частицы хромата покрылись слоем  $\text{BaSO}_4$ . Авторы считают, что процесс идет по у-ниям:  $\text{MCrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{MSO}_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $2\text{HCrO}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . В качестве промежуточного продукта образуется  $\text{Cr}(\text{SO}_3)_2$ , который частично переходит в  $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ .

В. Росоловский

5B78. Взаимодействие селена с водными растворами сульфитов щелочных металлов. Клебанов Г. С., Остапкевич Н. А. *Ж. прикл. химии*, 1960, 33, № 9, 1957—1961.—При изучении растворимости Se в р-рах сульфитов Na и K в интервале 0—152° установлено, что растворимость Se характеризуется коэф.  $K_1 = \text{Se}/\text{SO}_3^{2-}$  и  $K_2 = \text{SeSO}_3^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ , которые при постоянной т-ре прямо пропорциональны конц-ии  $\text{SO}_3^{2-}$ . Установлено, что при значении pH > 7,3—7,5 растворимость Se увеличивается, а при более низких значениях pH уменьшается вследствие протекания побочных р-ций. При определенном значении pH и постоянной т-ре растворимость Se зависит только от конц-ии  $\text{SO}_3^{2-}$ . Установлено, что при интенсивности перемешивания реакционной массы мешалкой > 200 об/мин в т-ре 90° в изученных условиях равновесие в р-ре наступает через 30 мин. Установлено, что при одинаковых исходных условиях (одинаковые конц-ии сульфитов, значение pH, интенсивности перемешивания, величины кристаллов Se) равновесие в р-ре достигается в 25 раз быстрее при 90°, чем при 20°.

Резюме авторов

5B79. Реакции йода в жидком аммиаке. Watt G. W., Foerster D. R. Reactions of iodine in liquid ammonia. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1960, 13, № 3-4, 313—317 (англ.).—Установлено, что  $\text{I}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  образует при —75°  $\text{NH}_4\text{I}$  и  $\text{NJ}_3 \cdot 12\text{NH}_3$ . При —33,5° протекает р-ция  $3\text{I}_2 + x\text{NH}_3 \rightarrow \text{NJ}_3 \cdot y\text{NH}_3 + 3\text{NH}_4\text{I} \cdot z\text{NH}_3$ , причем, по-видимому,  $y < 12$ .  $\text{NJ}_3$  в жидком  $\text{NH}_3$  при —33,5° реагирует с  $\text{KNH}_2$  и металлич. K с образованием соответственно  $\text{KJ} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$  и  $\text{KJ} + \text{N}_2$ . Р-ция  $\text{I}_2$  с  $\text{KNH}_2$  и металлич. K в жидком  $\text{NH}_3$  при —33,5° идут соответственно по общим у-ниям  $3\text{I}_2 + 6\text{KNH}_2 \rightarrow 6\text{KJ} + \text{N}_2 + 4\text{NH}_3$  и  $6\text{I}_2 + 12\text{K} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 12\text{KJ} + 3\text{N}_2 + \text{N}_2$ . При 25° р-ция  $\text{I}_2$  с жидким  $\text{NH}_3$  идет по схеме  $3\text{I}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{I} + \text{N}_2$ , как и предполагалось ранее. Показано, что при р-ции  $\text{I}_2$  с жидким  $\text{NH}_3$  в интервале от —75 до —25° ионы  $\text{I}^{+n}$  не образуются.

Ю. Харитонов

5B80. Экстракция некоторых катионов из водных растворов с помощью ди-(2-этилгексил)-ортофосфата. Madigan D. C. The extraction of certain cations from aqueous solution with di-(2-ethylhexyl) orthophosphate. *Austral. J. Chem.*, 1960, 13, № 1, 58—66 (англ.).—Изучено влияние pH водн. фазы на коэф. распределения ( $\alpha$ )  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (начальная конц-ия сульфатов двухвалентных металлов (DM) ~ 0,02 M) между водой и 0,05 M р-ром ди-(2-этилгексил)-ортофосфата Na(NaR) в смеси «керосина» с 2-этилгексанолом (2 об. %) в интервале  $2,6 < \text{pH} < 5,7$ , при 26°. В описанных условиях экстракция  $\text{Na}^+$  к-той HR из р-ров NaOH и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  изучена в интервале pH соответственно 6,4—13 и 5,51—11,48. Нейтр-ция водн. р-ров сульфатов DM до требуемого рН производилась с помощью NaOH или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Образующиеся при этом осадки гидроксидов или карбонатов DM в отсутствие значительных избытков осадителя хорошо экстрагируются NaR (экстракция карбонатов осложняется выделением  $\text{CO}_2$ ). Эксперим. данные обработаны с целью проверки полученного теоретич. путем у-ния распределения  $\lg \alpha = n[\text{pH} + \lg(c_{\text{HR}})_o (y_{\text{Mn}}^{1/n})_b] + \lg K$ , где  $n=1$  и 2,  $(c_{\text{HR}})_o$  — равновесная конц-ия HR в органич. фазе в ммоль/л,  $(y_b)$  — коэф. активности экстрагируемого металла ( $\text{M}^{n+}$ ) в водн. фазе, K — суммарная константа, учитывающая следующие равновесия: диссоциация HR и образование  $\text{MR}_n$  в водн. фазе, распределение HR и  $\text{MR}_n$  между водой и р-рителем. Установлено, что для DM зависимость  $\lg \alpha = f[\text{pH} + \lg(c_{\text{HR}})_o (y_{\text{Mn}}^{1/n})_b]$  (1)

линейна во всем изученном интервале pH, однако теоретич. закон распределения ( $n=2$ ) при этом не соблюдается ( $n_{\text{Cu}} = 1,73$ ,  $n_{\text{Co}} = 1,45$ ,  $n_{\text{Ni}} = 1,68$ ). Отклонения от теоретич. закона автор объясняет гидролизом DM, а также неравенством  $(y_{\text{HR}})_o / (y_{\text{MR}_n})_o \neq 1$ , где  $(y_{\text{MR}_n})_o$  — коэф. активности  $\text{MR}_n$  в органич. фазе. Показано, что экстракция DM в виде  $\text{MR}_2$  удовлетворительно описывается следующими эмпирич. у-ниями:  $\lg \alpha_{\text{Cu}} = 1,82[\text{pH} + \lg(c_{\text{HR}})_o] - 9,36$ ;  $\lg \alpha_{\text{Co}} = 1,55 \times [\text{pH} + \lg(c_{\text{HR}})_o] - 9,39$  и  $\lg \alpha_{\text{Ni}} = 1,74[\text{pH} + \lg(c_{\text{HR}})_o] - 10,78$ . Зависимость (1) нелинейна в случае экстракции  $\text{Na}^+$ . В отсутствие иона  $\text{SO}_4^{2-}$   $\alpha_{\text{Na}^+}$  уменьшается от 0,121 до 0,0113 с ростом pH, но возрастает от 0,0468 до 0,224 в присутствии иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Аналогично этому с ростом pH изменяется  $\alpha_{\text{NaR}}$  (от 0,121 до 0,0287 в отсутствие  $\text{SO}_4^{2-}$  и изменении  $[\text{Na}^+]$  от 0,03 до 0,1 M и от 3,8 до 13 в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  и изменении  $[\text{Na}^+]$  от 0,21 до 0,26 M). Сходные зависимости получены при экстракции ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . По мнению автора, различия в экстракционном поведении DM и щел. металлов обусловлены различиями в структуре их соединений с HR. В 1-м случае предполагается образование простых координа-

ных соединений, во 2-м — высокополимерных агрегатов, способных к образованию колл. р-ров в органич. и водн. фазах.

А. Соловкин

5B81. Очерк общей и неорганической химии. Том 2. Domange Louis. Précis de chimie générale et de chimie minérale. 2. Paris, Masson et Cie, 1960, 319 p., ill, 27 NFr. (франц.).

См. также раздел. Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли и рефераты. Элементы и простые в-ва 5B216. Строение и свойства молекул и кристаллов 5B71, 5B80, 5B154, 5B161, 5B164, 5B226, 5B229, 5B230, 5B232, 5B547. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 5B560, 5B604, 5B605. Комплексные соединения 5B72, 5B153, 5B156, 5B157, 5B169, 5B176, 5B194, 5B231, 5B768, 5B769.

Рефер

5Г1.  
тов. Fl  
tion of  
41, № 2

5Г2.  
лезных  
genic re  
day», 19  
ной мет  
лиза из  
Arispe,  
отношен  
He<sup>3</sup>: Ar  
Космич  
2100 м  
5Г3.

tain и  
Cosmic-  
Casas C  
№ 3, 10  
He в се  
те Кеел  
равно 2  
шение  
глубин  
10-е  
изопле  
дует, ч  
исследо  
зультат  
водит  
послеа  
состав  
= 0,5.  
метеор  
: He<sup>4</sup> (  
меньш  
отнош  
первич  
образо  
гий. В  
ритов:  
Grande  
послед  
накове  
отнош  
скорос



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## II

Рефераты 5Г1—5Е81

№ 5

10 марта 1961 г.

### Г. КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы Г. Г. Воробьев, В. Д. Коншин

5Г1. Распространенность и распределение элементов. Fleischner Michael. Abundance and distribution of elements. «Trans. Amer. Geophys. Union», 1960, 41, № 2, 292—297 (англ.).—Обзор. Библ. 142 назв.

И. Задорожный  
5Г2. Содержание космогенных редких газов в железных метеоритах. Schaeffer Oliver A. Cosmogenic rare gas contents of iron meteorites. «Phys. Today», 1960, 13, № 2, 18—22 (англ.).—С помощью описанной методики выделения и масс-спектрометрич. анализа изучены газы из метеоритов Casas Grande, Toluca, Arispe, Odessa, Сихотэ-Алинь, Williamstown. Пределы отношений  $\text{He}^3:\text{He}^4$  0,25—0,35,  $\text{He}^3:\text{Ne}^{21}$  80—130,  $\text{He}^3:\text{Ar}^{38}$  18—42. Содержание  $\text{He}^3$   $1\text{--}4,8 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Космич. возраст 170—2400 млн. лет (по  $\text{He}^3$ ) и 270—2400 млн. лет (по  $\text{Cl}^{36}:\text{Ar}^{36}$ ).

А. Явнель  
5Г3. Космогенный гелий в метеоритах Keen Mountain и Casas Grandes. Hoffman J. H., Nier A. O. Cosmic-ray-produced helium in the Keen Mountain and Casas Grandes meteorites. «J. Geophys. Res.», 1960, 65, № 3, 1063—1068 (англ.).—Определен изотопный состав He в сечениях двух железных метеоритов. В метеорите Keen Mountain содержание  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  постоянно и равно  $2,45 \cdot 10^{-6}$  и  $7,7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г соответственно, отношение  $\text{He}^3:\text{He}^4 = 0,279$ . В Casas Grandes обнаружен глубинный эффект изменения  $\text{He}^3$  от 1,4 до  $0,56 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г и  $\text{He}^4$  — от 5,5 до  $2,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Контуры изотоп содержания He не замыкаются, откуда следует, что центр метеорита находится за пределами исследованного экземпляра. Анализ полученных результатов согласно построенной авторами модели приводит к выводу, что для Keen Mountain отношение послеатмосферного радиуса ( $r$ ) к доатмосферному ( $R$ ) составило 0,2, а для метеорита Casas Grandes  $r:R = 0,5$ . Сравнительные данные для четырех железных метеоритов показывают, что максим. отношение  $\text{He}^3:\text{He}^4$  (в центральной части) наблюдается у самого меньшего метеорита. Это может объясняться тем, что отношение  $\text{He}^3:\text{He}^4$  для гелия, образованного в железе первичными космич. лучами, больше, чем для гелия, образованного вторичными частицами меньших энергий. Вычислен приближенный космич. возраст метеоритов: Keen Mountain 200, Grant 600, Carbo 900 и Casas Grandes 700 млн. лет. Полученные значения для трех последних больших метеоритов приблизительно одинаковы. Можно полагать, что на основании близких отношений  $r:R$  эти метеориты имели также сходные скорости вхождения в земную атмосферу. Наряду с

этим метеорит Keen Mountain имеет, по-видимому, меньший космич. возраст, а также более высокую геоцентрич. скорость, так как  $r:R$  у него меньше.

А. Явнель  
5Г4. Поглощение космической радиации в железных метеоритах. Левский Л. К. «Геохимия», 1960, № 3, 274—277 (рез. англ.).—По содержанию  $\text{He}^3$  в образцах Сихотэ-Алиньского метеорита вычислено среднее значение поглощения космич. радиации в метеоритном железе. Лучшее согласие вычисленных и эксперим. данных по поглощению ядерно-активной компоненты в железе получается при условии, что центры послеатмосферного и доатмосферного тела Сихотэ-Алиньского метеорита либо совпадают, либо находятся на небольшом расстоянии друг от друга. А. Явнель

5Г5. Температуры и потеря массы железных метеоритов при их абляции в земной атмосфере. Lovering J. F., Parry L. G., Jaeger J. C. Temperatures and mass losses in iron meteorites during ablation in the earth's atmosphere. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 3, 156—167 (англ.).

5Г6. Образование трития при ядерном скалывании. Singer S. F. Production of tritium in nuclear spallations. «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 3, 216—217 (англ.).—На основании литературных данных проведено сравнение величин поперечного сечения образования трития. Измерения на циклотронах (при разном значении энергии бомбардирующих протонов) приводят к значениям  $\delta$ , равным 53, 62 и 130 мбарн. Иные результаты (280, 215—410 мбарн) получены при рассмотрении образования трития в метеоритах. Отмечено, что использование первых данных может привести к завышению космич. возраста метеоритов.

Р. Хмельницкий  
5Г7. Происхождение тектитов. Baker George. Origin of tektites. «Nature» (Engl.), 1960, 185, № 4709, 291—294 (англ.).—С позиций метеоритной теории происхождения тектитов критикуется теория Юри, по которой тектиты могли образоваться при плавлении земных осадочных пород от удара кометы. На примере оригинальных форм, поверхностной структуры, условий распространения и возраста австролитов показано, что тектиты поступили на Землю извне и получили вторичные формы при ультразвуковых и сверхультразвуковых скоростях движения через атмосферу. Действия атмосферных агентов в течение 5000 лет их существования вызвали появление некоторых оригинальных форм скульптуры.

Г. Воробьев

5Г8. Изучение тектитов. I. Возраст индо-австралийских тектитов. II. Распределение индо-австралийских тектитов. Koenigswald G. H. R. von. *Tektite studies. I. The age of the Indo-Australian tektites. II. The distribution of the Indo-Australian tektites.* «Proc. Koninkl. nederl. akad. wet.», 1960, B63, № 2, 135—141, 142—153 (англ.).—Юго-восточный район распространения тектитов представлен автором в виде эллипса с главной осью с северо-запада на юго-восток. Вдоль этой оси эллипс разделен на три неравные части: 1) Индо-Китай, Малакка, Суматра, Борнео, Филиппины и Хайнань; 2) остальная часть Индонезии; 3) Австралия. Для первого района характерны большие и округлые формы, гладкие или с интересной поверхностной структурой; у южной его границы (Баллитон и Минданао) встречается тип «ядер». В центральном районе (Ява и Флорес) распространены большие и малые «ядра», но никогда не наблюдается их переход в «пуговицы»; поверхность гладкая или с незначительной скульптурой. И, наконец, в южн. районе «ядра» находятся в заметном подчинении, по сравнению с «пуговицами»; последние имеют характерные края и могут переходить в настоящие «линзы». Геологич. положение тектитов с ископаемыми млекопитающими (Ява, Флорес, Филиппины) определенно устанавливает их среднеплейстоценовый возраст (400—500 тыс. лет), что согласуется с изотопными определениями. На основании этого автор относит тектиты к особой — стеклянной группе метеоритов, со специфич. хим. составом. Характерная морфология этих тел объясняется условиями прохождения их через земную атмосферу.

Г. Воробьев  
5Г9. Геоэнергетическая теория А. Е. Ферсмана и ее развитие за четверть века. Lebedew W. I. *Die geoenergetische Theorie A. E. Fersmans und ihre Entwicklung in einem Vierteljahrhundert.* «Freiberger Forschungsh.», 1960, C, № 79, 172—189 (нем.).—Обзор. Библи. 58 назв.

Р. Хмельницкий  
5Г10. Исследования Центра по геохимии и минералогии. Деятельность Центра в течение двухлетий 1957—58 и 1958—59 гг. Carobbi Guido. *Centro di studio per la geochimica e la mineralogia. Attività svolta nel biennio 1957—58 e 1958—59.* «Ricerca scient.», 1960, 30, № 7, 967—974 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Кратко рассмотрены работы, выполненные Исследовательским Центром в области минералогии, кристаллографии и геохимии. Сообщается об изучении У-минералов, минералов некоторых песчаников Апеннин, боратов Тосканы, цеолитов Эльбы и др. Определено содержание У в палеозойских изверженных породах Трентино-Альто-Адидже. Рассмотрены также некоторые методологич. исследования.

Р. Хмельницкий  
5Г11. Отношение резервов [химических] элементов к их распространенности в земной коре. McKelvey V. E. *Relation of reserves of the elements to their crustal abundance.* «Amer. J. Sci.», 1960, 258-A, 234—241 (англ.).—Предложена эмпирич. ф-ла, связывающая величину промышленных запасов различных элементов R (в т) с содержанием их в земной коре A (в %):  $R = A \cdot (10^9 - 10^{11})$ . В США из 26 рассмотренных элементов половина их имеет коэф. пропорциональности в пределах  $10^9 - 10^{10}$  (Cu, Fe, Au, Sb, Pb, Hg и др.), одна четверть — в пределах  $10^8 - 10^{11}$ . Для оценки R по A рекомендуется использовать коэф. порядка  $10^{10} - 10^{11}$ .

А. Чемаданов  
5Г12. Некоторые геохимические аспекты слоя Мохоровичича. Harris P. G., Rowell J. A. *Some geochemical aspects of the Mohorovicic discontinuity.* «J. Geophys. Res.», 1960, 65, № 8, 2443—2459 (англ.).—Обсуждаются гипотезы о составе мантии и природе слоя Мохоровичича в связи с работой Ловеринга (РЖГфиз, 1959, № 6, 5582).

А. Попов  
5Г13. Сопоставление по вопросу геологической деятельности микроорганизмов. Китик В. И., Колтун

В. И. Нарада з питань геологічної діяльності мікроорганізмів, 21—23 грудня 1959, «Геологічний ж.», 1960, 20, № 4, 110—111 (укр.)

5Г14. Исследования по биогеохимии. I. Биогеохимическая периодическая таблица. [Некоторые] данные. Shaw W. H. R. *Studies in biogeochemistry. I. A biogeochemical periodic table. The data.* «Geochim. et cosmochim. acta», 1960, 19, № 3, 196—207 (англ.).—Для каждого элемента приведены геохим. характеристики,  $R_i$ , ионные и низационные потенциалы, способность к комплексообразованию, электроотрицательность и др. Приведена периодическая таблица элементов, включающая эти характеристики. Р. Хмельницкий

5Г15. Концентрация металлов растениями над молибденовым месторождением в условиях многолетней мерзлоты. Казинцы Ю. В., Александров Г. В. «Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1960, вып. 32, 127—134.—Приведены результаты биогеохим. изучения месторождения Сырыгичи (сев.-вост. Забайкалье), представленного кварц-молибденитовой жилкой в табл. Процессы окисления и выщелачивания проявились слабо. Биогеохим. опробование проводилось через 3—5 м по профилям, параллельным жиле. При этом собирались ветви, листья и хвоя всех видов растений. Пробы подвергались спектральному количеств. анализу. Всего было проанализировано 162 пробы. По содержанию Mo в золе все растения можно разделить на две группы: слабо концентрирующие Mo (до 0,01—0,03%, что в 10—30 раз превышает фоновое содержание) — багульник, брусничник, войник, ольха кустарная, лиственница, ива — и интенсивно концентрирующие (до 0,1—0,2%, т. е. в 100—200 раз выше фона) — береза низкая, кипрей узколистный и мол. гипновый. Кроме Mo, в золе растений обнаружены W, Zn, Ag. Успешное оконтуривание Mo-рудной жилы по данным биогеохим. опробования позволяет рекомендовать проведение подобных работ на заболоченных участках и крупноглыбовых россыпях, где металлотметрия нецелесообразна.

Г. Волков  
5Г16. Руть как индикатор при поисках рудных месторождений. Озерова Н. А., Сауков А. А. В сб. «Геол. результаты прикл. геохимии и геофиз. Раздел 1. М., Госгеолтехиздат, 1960, 47—54 (рез. англ.).—Изучено распределение Hg в породах и минералах Sb-Hg- и полиметаллич. месторождений Южн. Ферганы. Определение Hg производилось спектральным методом Е. А. Сергеева и П. А. Степанова, а также экспресс-методом А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян («Заводск. лабор.», 1941, № 2). Попутно определялись другие элементы. Во вмещающих Хайдарканское рудное поле известняках среднего карбона кол-во Hg меняется от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-5}$ , в пределах месторождения оно возрастает до  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$  и при выходе рудных тел на поверхность до  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$ . По мере увеличения глубины залегания рудного тела от 50—100 м до 500—800 м содержание Hg в ореоле уменьшается с  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-5}$ . В юдах месторождения ее кол-во не превышает  $1-3 \cdot 10^{-6}$  г/а, за его пределами  $5 \cdot 10^{-7}$  г/а. As, Sb, Zn, Pb и другие элементы не образуют заметных ореолов. В Sb-минералах из Кадамджейского месторождения обнаружены повышенные конц-ии Hg ( $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-1}$ ). В целом для этого месторождения характерен четкий ореол по Hg: по мере приближения к рудным Sb-телам кол-ва Hg увеличиваются как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Концентрация As, Sb, Pb, Cu, Zn и др. элементов во вмещающих породах по мере удаления от оруденения почти не изменяются. Определение Hg в рудах указывает на ее выщелачивание в зоне окисления. Первичные ореолы Hg на полиметаллич. месторождениях Туркестанского хребта более контрастны и шире ореолов других элементов, что позволяет использовать

микроорга-  
», 1960, 2,

Биогеохе-  
у. I. A. Bio-  
m. et con-  
гл.).—Дан-  
теристики,  
способность  
цательность  
элементов,  
мельнички

ни над ме-  
ногочислен-  
ров Г. В.  
0, вып. 32,  
м. изучени  
абайкале),  
слой в таб-  
ия прояви-  
одилось че-  
жиле. При  
видов ра-  
му полу-  
но 162 про-  
ия можно  
рующие Мо-  
ет фоновые  
иник, оль-  
но концен-  
раз выше  
ный и мол-  
ружены W.  
ой жилы в  
рекомен-  
боложенны  
де метал-  
Г. Вознов

ках рудны  
ков А. А.  
и геофиз.  
7—54 (ре-  
дах и мие-  
дений Юж-  
спектра-  
нова, а та-  
К. Айдын-  
пределя-  
анское ру-  
л-во Нг ме-  
месторож-  
при выхо-  
н-10-1. По

ого тела от  
еодне умень-  
0-6%. В-3  
пает 1-3,  
Sb, Zn, Pb  
ых ореолов  
сторожен-  
(п-10-1). По  
ения харак-  
ближения  
как в ре-  
правлении  
итов во ви-  
орудении  
рудах ук-  
ления. Пер-  
орождения  
и шар-  
использов

рнуть как поисковый признак новых месторож-  
дений. Г. Волков

5Г17. Графическое исследование зависимости меж-  
ду pH, Eh и  $C_{ок}/C_{вос}$  при окислительно-восстанови-  
тельных реакциях в целях восстановления физико-хи-  
мических условий осадкообразования. Тюрин Е. А.  
«Сб. научн. тр. Казахск. горнометаллург. ин-та», 1959,  
№ 18, 171—173.—Разработан графич. метод анализа  
урния Нериста — Петерса. Метод позволяет достаточ-  
но быстро и однозначно решать задачи поведения ком-  
плексов ионов в естественных вода, р-рах в обстановке  
различных геохим. фаций осадкообразования, а также  
меняющихся конц-ий окислителей и восстановителей.  
Р. Хмельницкий

5Г18. Правила для обозначения нового минераль-  
ного вида. Konta Jifi. Pravidla pro označování nové-  
ho minerálního druhu. «Casop. mineral. a geol.», 1960,  
5, № 3, 365—366 (чешск.)

5Г19. Худобант, новый минерал из Теумб (Юго-  
Западная Африка). Strunz N. Chudobant, ein neues  
Mineral von Tsumeb. «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.»,  
1960, № 1, 1—7 (нем.; рез. англ.).—Кристаллы минера-  
ла (0,5 см) обнаружены во второй зоне окисления  
(описание месторождения см. РЖХим, 1959, № 8,  
26807; № 21, 74534; 1960, № 23, 91872) в парагенезе с  
конихальцитом, купро-адамитом и цинколивинитом.  
Цвет розовый; заметный блеск; не флуоресцирует;  
непирозелкритичен и непьезоэлектричен; твердость  
2,5—3; уд. в. 2,94; спайность хорошая по (100) и очень  
хорошая по (010); триклинный;  $n_p$  1,583,  $n_m$  1,608,  
 $n_g$  1,633; параметры решетки согласно рентгеноскопии  
исследованию:  $a$  7,69,  $b$  11,37,  $c$  6,59 Å,  $a:b:c = 0,676$ :  
1:0,580,  $\alpha$  115°10',  $\beta$  95°54',  $\gamma$  94°06', объем элементар-  
ной ячейки 514,49 Å<sup>3</sup>. Хим. состав (в %): Na<sub>2</sub>O 5,0,  
K<sub>2</sub>O 2,0, CaO 1,0, MgO 12,0, ZnO 11,5, CuO 0,2, MnO 2,0,  
As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 49,7, H<sub>2</sub>O+ 17,0, сумма 100,4; ф-ла (Na, K)(Mg,  
Zn)H[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, где Na:K = 4:1, Mg:Zn = 2:1.  
Образуется при окислении мышьяковых руд (вероятно,  
тенантит), причем Zn поставляется за счет цин-  
кового блеска, Mg, Ca и, вероятно, Mn — доломитовы-  
ми породами, а Na и K — полевыми шпатами псевдо-  
адамитов. Назван в честь минералога К. F. Chudoba,  
профессора университета в Бонне. Р. Хмельницкий

5Г20. Новый ванадиевый минерал — русаковит.  
Ахьянович Е. А. «Зап. Всес. минералог. о-ва»,  
1960, 89, № 4, 440—447.—Русаковит (по имени старей-  
шего геолога Казахстана академика КазССР М. П. Ру-  
сакова) обнаружен в зоне окисления углито-глини-  
стого горизонта, залегающего в песчано-сланцевых  
отложениях среднего кембрия сев.-зап. Каратау. Он  
ассоциируется с колл. ферриалюмофосфатом состава  
6(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·aq. Внешне имеет неразличимо зерни-  
стое строение, сходное со строением агрегата ярозита;  
под бинокулярно — губчатое строение, где отдель-  
ные тонкие пластинчатые образования создают свое-  
образные перегородочки. Цвет от желто-оранжевого,  
рыжевато-желтого до охряного, черта охряно-желтая,  
блеск матовый, твердость 1,5—2, уд. вес (гидростатич.  
взвешивание в спирте) 2,73—2,80, показатель преломле-  
ния 1,833. Растворяется в разб. к-тах на холоду, при  
действии паров конц. HCl-кислоты покрывается темно-  
лиловой корочкой, в к-те дает вишнево-красный  
ореол V<sup>5+</sup>. Минерал изучен с помощью микроскопич.,  
электронномикроскопич., хим., дифференциально-термич.  
и рентгенометрич. методов. Хим. состав (в %):  
MgO 1,40, CaO 0,30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,00, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45,00, SiO<sub>2</sub> 1,80,  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5,00, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,60, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6,50, SO<sub>2</sub> 1,00, H<sub>2</sub>O+ 13,30,  
H<sub>2</sub>O— 5,00, сумма 100,90. Ф-ла минерала (Fe, Al)<sub>2</sub>(  
V, P)O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O или Fe<sub>2</sub>[VO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, где  
Fe в некоторой части замещается Al, а [VO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> заме-  
щается (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> в отношениях, не превышающих в  
первом случае 4:1 и во втором 2:1. Проведено срав-  
нение физ.-хим. свойств русаковита с ферваитом,  
монтрозеном и полавитом. Показано, что с увеличе-

нием в составе минералов V<sup>4+</sup> и V<sup>5+</sup> кристаллич. ре-  
шетка соединений становится более сложной и рыхлой.

Р. Хмельницкий

5Г21. Лафлинит, новый водный силикат натрия и  
магния. Fahey Joseph J., Ross Malcolm, Axel-  
rod Joseph M. Loughlinite, a new hydrous sodium  
magnesium silicate. «Amer. Mineralogist», 1960, 45,  
№ 3-4, 270—281 (англ.).—Минерал, о находке которого  
сообщалось ранее (Fahey J. J., Axelrod J. M. «Amer.  
Mineralogist», 1948, 33, 195), исследован с помощью  
методов хим., оптич., рентгеноскопич., электронномик-  
роскопич. и дифракции электронов. Он обнаружен  
в трех месторождениях Вайоминга в доломитовых неф-  
тяных сланцах. Цвет перламутрово-белый; блеск шел-  
ковистый; внешне похож на сепиолит; ассоциирует с  
шортитом, нортунитом и спрелзитом; уд. в. 2,155;  
 $n_p$  1,500,  $n_m$  1,505,  $n_g$  1,525,  $2V = 60^\circ$ , (+). Хим. состав  
образца с примесью доломита и магнезита (в %):  
SiO<sub>2</sub> 50,80, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,66, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,85, FeO 1,51, TiO<sub>2</sub> 0,02,  
CaO 0,12, MgO 16,18, Na<sub>2</sub>O 8,16, K<sub>2</sub>O 0,00, H<sub>2</sub>O—110° 13,68,  
H<sub>2</sub>O+110° 6,82, CO<sub>2</sub> 0,30, сумма 100,10; ф-ла Na<sub>2</sub>O·3MgO·  
6SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. Опытами установлена возможность пре-  
вращения лафлинита в сепиолит (или в в-во, близкое  
к сепиолиту) по р-циям: Na<sub>2</sub>O·3MgO·6SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O  
продолжительное  
выщелачивание

3MgO·5SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> или  
Na<sub>2</sub>O·3MgO·6SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{Mg^{++}}$  4MgO·6SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + 2Na<sup>+</sup>.  
Генезис не описан. Назван в честь д-ра G. F. Lough-  
lin — бывшего руководителя Геологического Управле-  
ния США. Р. Хмельницкий

5Г22. О новых членах изоморфного ряда оливе-  
нит — адамин. Дунин-Барковская Э. А. «Зап.  
Всес. минералог. о-ва», 1960, 89, № 4, 400—414.—Оли-  
венит, адамин и две новые Zn-содержащие разновидности  
оливенита, обнаруженные в зоне окисления  
Pb-Zn-месторождения Лачин-Хана (Угамский хр., Уз-  
бекистан), изучены с помощью хим., микрхим., оп-  
тич., термич. и рентгеноскопич. методов. Одна разно-  
видность Zn-содержащего оливенита (I) выделяется  
из лимонита в виде лучистых и сноповидных срост-  
ков нольчатых кристаллов призматич. облика или в  
виде плотных корок выстилает внутреннюю поверх-  
ность пустот, монокристаллы (0,1—0,4 мм) встречаются  
редко. Вторая разновидность (II) представлена  
двумя генерациями: 1) в виде корок и почек, образо-  
вавшихся на блеклой руде и слабо окисленных рудах и  
2) в виде прожилков и почек в интенсивно окислен-  
ных рудах; по физ. свойствам обе генерации друг от  
друга не отличаются. Положение в ряду последова-  
тельности выделения минералов для первой генера-  
ции: блеклая руда → Zn-содержащий оливенит → азу-  
рит; для второй генерации: лимонит → азурит → меди-  
стый галдуазит → Zn-содержащий оливенит → оливе-  
нит, тенорит → конихальцит, сташицит → адамин →  
→ арагонит → кальцит. Физ. свойства (I и II соответ-  
ственно): светло-зеленый, голубовато-зеленый, твер-  
дость 3,0, 3,5, уд. в. 4,26, 4,24, двусный (—), —,  $n_g$   
1,830, 1,82,  $n_m$  1,800, —,  $n_p$  1,754, 1,737, удлинение поло-  
жительное, угасание  $n_g$  5°,  $n_g$  3—4°, плеохроизм сла-  
бый, слабый. Хим. состав (I и II соответственно, в %):  
CuO 37,86, 29,08, ZnO 17,36, 22,25, CdO 0,20, —, CaO 0,40,  
0,40, FeO 0,28, 0,98, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40,21, 39,67, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,23, 0,25,  
SO<sub>3</sub> 0,54, 1,50, H<sub>2</sub>O+ 3,0, 5,0, H<sub>2</sub>O—(105°) —, —, SiO<sub>2</sub> 0,40,  
0,30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,04, 0,42, TiO<sub>2</sub> 0,04, —, MgO 0,10, 0,07, PbO  
0,06, 0,06, сумма 100,72, 99,98. Кристаллохим. ф-лы I и  
II, полученные после различных пересчетов, близки  
и отвечают теоретич. ф-ле (Cu, Zn)<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH). На  
основании этих данных сделан вывод, что показатели  
преломления минералов изученного ряда находятся  
в близкой и прямой зависимости от их хим. состава.  
Они прямо пропорциональны кол-ву CuO и обратно  
пропорциональны ZnO. Установлены два минерала про-



межуточного состава в изоморфном ряду оливинит — адаминит. Тем самым доказана возможность существования непрерывного изоморфного ряда при замещении в кристаллич. структуре  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$ . Наличие в зоне окисления других месторождений оливинита — адаминита и их разновидностей может указывать на вполне определенный вещественный состав первичных руд.

Р. Хмельницкий  
5Г23. Новый финляндский минерал. Vesasalo Arvo. Uusi suomalaisen mineraali. «Geologi», 1959, 11, № 8, 95 (финск.). — Краткое сообщение о впервые открытом на территории Финляндии редком минерале поллудите ( $\text{CsSi}_2\text{AlO}_6$ ).

Г. Воробьев  
5Г24. Вторая находка тодорокита. Levinson A. A. Second occurrence of todorokite. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 802—807 (англ.). — Минерал найден на руднике Монтенегро (сев. фланг гор Сьерра-Маэстро, Куба). Месторождение приурочено к туфоизвестковой толще. Источник рудного материала не известен. Приведены результаты физ., оптич., рентгенометрич. и хим. изучения тодорокита. Его хим. состав (в %):  $\text{Na}_2\text{O}$  1.3,  $\text{K}_2\text{O}$  0.7,  $\text{CaO}$  0.4,  $\text{BaO}$  0.9,  $\text{SrO}$  1.2,  $\text{MgO}$  2.7,  $\text{CuO}$  0.5,  $\text{MnO}$  9.2,  $\text{MnO}_2$  70.6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.2,  $\text{H}_2\text{O}^+$  8.2,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.2, сумма 99.3. Соотношения элементов близки к ф-ле ( $\text{Mn}^{2+}$ , Na, K, Mg, Ba, Sr, Ca, Cu) ( $\text{Mn}^{4+}$ , Fe, Al) $_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Г. Волков  
5Г25. Некоторые псевдоморфозы пиролюзита по кристаллам манганита в Японии. Nambu Matsuo, Okada Kokichi, Sarukai Kin-ichi. «Тохоку дайгаку сэнго сэйрон кэнкюсё ихо. Bull. Res. Inst. Mineral Dress. and Metallurgy. Tohoku Univ.», 1959, 15, № 2, 77—86 (японск.; рез. англ.). — На 14 рудопроявлениях обнаружены псевдоморфозы пиролюзита. Они встречаются в виде мелких кристаллов в пустотах и прожилках массивных руд Mn, состоящих из криптомелана, пиролюзита и рамсделита. На месторождениях Хаясэно и Юносавы были отобраны псевдоморфозы, которые подвергались морфологич., оптич., термич. и рентгенографич. исследованиям. Как показывает микроскопич. изучение, внутри псевдоморфоз сохранились реликты манганита.

Г. Волков  
5Г26. Идентификация минералов с использованием твердых реагентов. Hosking K. F. G. Mineral identification using solid reagents. «Mining Mag.», 1960, 102, № 5, 287—292 (англ.). — Приведен обзор методов, применяемых в СССР.

Р. Хмельницкий  
5Г27. Исследование поведения минералов, сопутствующих урану, в процессе кислотного выщелачивания руд. Несмеянова Г. М., Чернушевич Н. К. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 2, 137—138. — Кратко описано поведение магнетита (I), гематита (II), лимонита (III), сидерита (IV), пирита (V) и ковеллина (VI) в процессе их выщелачивания р-рами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{MnO}_2$ . Концентрация р-рителя изменялась от 1 до 400 г/л. Все опыты проводились при  $t$ -ре 90°. Сравнение результатов извлечения Fe показывает, что в р-ры  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Fe переходит лучше из IV, III, I и VI, в р-ры  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением пиролюзита — из IV, V и II, в р-ры  $\text{HNO}_3$  — из IV и V.

Р. Хмельницкий  
5Г28. Окисление пирита растворами сульфата железа. Garrels R. M., Thompson M. E. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. «Amer. J. Sci.», 1960, 258-A, 57—67 (англ.). — Измерена скорость окисления пирита из 3 месторождений США и Испании. Показано, что в кислом р-ре  $\text{pH}$  для разных образцов идет с различной скоростью, которая в основном зависит от окислительного потенциала р-ра и не зависит от суммарного содержания Fe. Механизм этих процессов одинаков и выражается следующим ур-нием:  $8\text{H}_2\text{O} + \text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ .

Р. Хмельницкий  
5Г29. Синтез монокристаллов антимонита. Pulchart Miroslav. Syntéza monokrystalů antimonitu. «Věstn. Ústřed. ústavu geol.», 1960, 35, № 3, 233—235

(чешск.; рез. русск.). — Кратко описан синтез антимонита на основе сульфида Na и хлорида Sb или S и металлич. Sb. При нагревании компонентов в воде (10 час., 325°) получены монокристаллы до 10 мм длиной. Отмечено сходство данного процесса с процессами, протекающими при естественном рудообразовании.

Р. Хмельницкий  
5Г30. Устойчивая при высоком давлении форма анальцита и зависимость свободной энергии реакции анальцита от давления. Yoder H. S., Jr. Weir C. E. High-pressure form of analcite and free energy change with pressure of analcite reactions. «Amer. J. Sci.», 1960, 258-A, 420—433 (англ.). — Сжимаемость  $\beta$  4 образцов анальцита (I) из Колорадо, Новой Шотландии и Австрии исследована до давлений  $P = 10\,000$  атм при 25° на установке, описанной ранее (Weir C. E. «Nat. Bur. Standards Jour. Research», 1950, 45, 470). Для всех образцов  $(\partial\beta/\partial P)_T > 0$ , что указывает на существование устойчивой при высоких  $P$  формы I; для одного образца обратимый переход установлен при  $P = 8400$  атм. На порошковых образцах последнего образца, полученных при  $P < 8400$  и  $P > 8400$  атм, существенных различий не обнаружено. После компрессии образец обладал повышенным двупреломлением, что связано или с наличием остаточных деформаций, или с тем, что устойчивая при высоких  $P$  форма I обладает более низкой симметрией. Вычислены зависимости изменения объема ( $\Delta V$ ) и изменения свободной энергии ( $\Delta F$ ) для следующих р-ний: 1.  $2\text{A} \rightarrow \text{нефелин} + \text{альбит} + \text{H}_2\text{O}$ , 2.  $\text{A} \rightarrow \text{жадеит} + \text{H}_2\text{O}$ , 3.  $\text{A} + \text{кварц} \rightarrow \text{альбит} + \text{H}_2\text{O}$ , а именно, 1.  $\Delta V = -4,919 - 10,476 \cdot 10^{-4} P + 85,55 \cdot 10^{-9} P^2$  см<sup>3</sup>/моль,  $(\partial\Delta F/\partial P)_T = -0,119 - 0,254 \cdot 10^{-4} P + 2,071 \cdot 10^{-9} P^2$  кал/моль·атм., 2.  $\Delta V = -19,289 - 4,069 \cdot 10^{-4} P + 41,42 \cdot 10^{-9} P^2$ ,  $(\partial\Delta F/\partial P)_T = -4,868 - 0,098 \cdot 10^{-4} P + 1,003 \cdot 10^{-9} P^2$ , 3.  $\Delta V = -1,950 - 5,180 \cdot 10^{-4} P + 43,24 \cdot 10^{-9} P^2$ ,  $(\partial\Delta F/\partial P)_T = -0,047 - 0,125 \cdot 10^{-4} P + 1,047 \cdot 10^{-9} P^2$ .

А. Чемаданов  
5Г31. Влияние химической активации и электролиза на состав и структуру монтмориллонита. Очаренко Г. Д., Марцин I. I. Вплив хімічної активації та електролізу на склад та структуру монтмориллоніту. «Довідні АН УРСР», 1960, № 5, 649—651 (укр.; рез. русск., англ.). — С помощью рентгеноструктурного, электронномикроскопич. и хим. анализов установлено существенное изменение состава монтмориллонита при кислотной активации. Показано, что в результате обработки из кристаллич. решетки выделяются окислы Al, Fe, Ca и Mg, а также гидратная вода, что приводит к повышению содержания свободного  $\text{SiO}_2$  на 13%. Электролиз углубляет этот процесс, увеличивая содержание  $\text{SiO}_2$  еще на 4%.

Р. Хмельницкий  
5Г32. Замещение кислородом серы в вюрцит и сфалерите. Skinner Brian J., Barton Paul B., Jr. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 5-6, 612—625 (англ.). — Синтезированы бескислородные и кислородсодержащие разновидности вюрцита (I) и сфалерита (II), в методом рентгеновских порошковых измерений элементарные ячейки. Бескислородные I и II получались при нагревании Zn-опилок и S в вакууме в кварцевой трубке при 900 и 1020° соответственно. При осаждении ZnS сероводородом из р-ра  $\text{ZnSO}_4$  возникала смесь I и II с кислородом. Кислородсодержащие I и II были также получены при нагревании смеси ZnS и ZnO. Нагревание Zn(S, O) с избытком при соответствующих  $t$ -рах приводило к образованию бескислородных I и II. Чистый I характеризуется величиной  $a = 3,8237$  Å, которая при содержании  $\text{S}$  0,5—1,2 мол.% уменьшается от 3,8195 до 3,8175. У сфалерита II  $a = 5,4093$  Å при содержании ZnO 0,8 мол.% уменьшается до 5,4065. В трех природных II эта величина

чина до и после нагревания с S почти не изменялась, что указывает на неизмеримые содержания кислорода в минералах.

Л. Гриненко  
5Г33. Изучение потенциалов некоторых сульфидных минералов. Гаприндашвили В. Н. «Сообщ. АН ГрузССР», 1960, 24, № 4, 407—414. — Изучено влияние состава р-ра, флотореагента, pH и обработки поверхности электрода на неравновесный потенциал антимонита, пирита, арсенопирита и галенита. В частности показано, что в разб. кислых и щел. р-рах образование соответствующих гидроксидов на поверхности минералов отмечается сменением потенциалов в сторону более электроположительного значения. Отмечена возможность выделения антимонита при флотации сульфидных руд Sb в кислой пульпе.

Р. Хмельницкий  
5Г34. Строение давидита. Hayton J. D. The constitution of davidite. (Econ. Geol., 1960, 55, № 5, 1030—1038 (англ.).) — На У-месторождениях Южн. Австралии и Южн. Африки собрано 11 образцов давидита, которые подверглись хим. и комплексным спектральным анализам. Пределы хим. состава минерала (в %):  $\text{TiO}_2$  42,6—54,5,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  21,4—30,8,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  следы — 4,8,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,1—3,5,  $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{BeO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  0,3—3,5,  $\text{MnO}$  следы — 0,3,  $\text{UO}_2$  1,5—9,8,  $\text{PbO}$  0,3—1,2,  $\text{SeO}_2$  0,03—0,3,  $\text{ThO}_2$  0,07—0,4,  $\text{La}_2\text{O}_3$  5,7—10,2,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,3—2,8,  $\text{CaO}$  0,15—0,9,  $\text{SrO}$  0,05—0,6,  $\text{H}_2\text{O}^{+100^\circ}$  0,05—1,3, неразстворимый остаток 0,2—9,1; состав TR:  $\text{La}_2\text{O}_3$  3,2—40,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  22—39,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  0,3—1,8,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  1,0—4,8,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  0,1—0,5,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0,03—0,2,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0,23—1,3,  $\text{Th}_2\text{O}_3$  0,2—1,0,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0,7—5,7,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  0,2—2,8,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0,6—5,3,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0,1—0,3,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1,2—6,0,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  0,3—1,4,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5,0—21,0. По хим. составу рассчитаны размеры кристаллич. решеток. Данные расчета показывают, что давидит является гомогенным минералом, в котором U и TR могут изоморфно замещаться Ti, V, Cr и Al. Г. Волков

5Г35. Рентгенографическая характеристика стокеита. Gay P., Rickson K. O. X-ray data on stokesite. (Mineral Mag., 1960, 32, № 249, 432—435 (англ.).) — Исследован минерал из Роскоммон-Клифф, в р-не города Сент-Джаст, графство Корнуэлл, Англия. Размеры элементарной ячейки:  $a$  14,41,  $b$  11,61,  $c$  5,23 Å. Пространственная группа  $Pnna$ . Из старого анализа выведена хим. ф-ла  $4[\text{CaSnSi}_3\text{O}_{11}\text{H}_4]$ . Г. Воробьев

5Г36. Рациональный анализ сульфидной руды из Абута. Sasuga Hiroo. «Kōgō kagaku zasshi, Kogyo Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 934—937, A 51 (японск.; рез. англ.). — С целью выяснения причины легкой окисляемости, приводящей к частым спонтанным воспламенениям, изучены состав и строение руды. Использованы хим., спектроскопич., рентгеноскопич. и электронно-микроскопич. методы. Определенный состав не отличается от состава руд из Янахара и Нагаки. Однако отмечено, что в исследуемом образце содержится несколько процентов макаситы и величина зерен там меньше.

Р. Хмельницкий  
5Г37. Характеристика гранатов и их практическое применение. Мияидай Асанао. «Дэнси когё, Елестрициан», 1960, 9, № 2, 222—229 (японск.). — Описаны номенклатура, строение кристаллич. решеток и изоморфизм минералов группы граната. Г. Воробьев

5Г38. Свойства и классификация индивидуальных гранатов. Anderson P. W. Propriedades e classificaçao individual das granadas. (Gemologia, 1960, 5, № 19, 1—6 (порт.).) — Изучены различные виды граната — пироп, альмандин, спессартин, уваровит,grossular и андрадит. Составлены величины их плотности и показатели преломления. Установлена зависимость между окраской гранатов и некоторыми их свойствами. Т. Леви

5Г39. О петрогенетическом значении процессов неравновесия давления на фазы природных систем. Николаев В. А. «Зап. Всес. минералог. о-ва», 1960,

89, № 4, 381—391. — В связи с изучением магматич. и метаморфич. процессов с термодинамич. точки зрения рассмотрены следующие вопросы: 1) общая характеристика систем с неравными давлениями на фазы, 2) плавление при неравном давлении на фазы, 3) р-ции сублимации, испарения и конденсации, 4) растворение — кристаллизация, 5) процессы осмотич. дистилляции и растворения газовой фазы. Особое внимание уделено последнему процессу, который важен для понимания особенностей рудной минерализации в магмах.

Р. Хмельницкий  
5Г40. Теория Е. Лемана о возникновении вайльбургитов и миктитов. Barth Vojtěch, Teorie E. Lehmann o vzniku weilburgitů a miktitů. (Casop. mineral. a geol., 1960, 5, № 3, 318—327 (чешск.).)

5Г41. Об особенностях размещения и металлогении щелочно-ультраосновных интрузий западной части Сибирской платформы. Богдацкий В. В. «Геология и геофизика», 1960, № 3, 46—54 (рез. англ.). — Ультраосновные и щел. интрузии на севере Сибирской платформы (междуречье Меймечы — Котуй) приурочиваются к областям периклинальных структур, связанных с Анабарским поднятием. Характерной чертой этих пород является обогащение их рудными минералами — магнетитом, титаномagnetитом. Наиболее богаты Fe и Ti рудные пироксениты и перидотиты, в которых среднее содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 7,05%, FeO 11,4%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10,0%. Вполне возможно обнаружение значительных титаножелезистых скоплений в отдельных дифференциатах траппов Сибири. Предполагается также наличие здесь скоплений алмазов. Г. Белоусов

5Г42. О возможном режиме щелочей в магме Мало-Лабинского гранитоидного массива [Кавказ]. Кадик А. А. «Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка», 1960, № 3, 50—53. — Теоретич. диаграмма хим. потенциалов K и Na построена на данных петрографич. исследований парагенетич. соотношений между породообразующими минералами. Использовано представление Д. С. Коржинского об особом, вполне подвижном поведении щел. металлов в магме глубинных изверженных пород. Применена методика, разработанная Скрейнемакером и Коржинским для установления геометр. закономерностей между конвариантными, моновариантными, дивариантными равновесиями и значениями интенсивных независимых параметров системы. Диаграмма показывает, что магматич. стадия каждой из пород массива характеризуется определенным режимом щелочей. Общей тенденцией изменения потенциалов щелочей от первых интрузивных фаз до последних является возрастание  $\mu(\text{K}_2\text{O})$  при соответствующем падении  $\mu(\text{Na}_2\text{O})$ . Максим. значения  $\mu(\text{K}_2\text{O})$  достигает в магматич. стадии алекситов и автометасоматич. стадию среднезернистых двуслюдных лейкократовых гранитов. А. Попов

5Г43. Дайковые породы месторождения Аксоран II и их отношение к процессам скарирования и оруденения. Кораблев В. К., Кораблева В. Н. «Сб. научн. тр. Казахск. горнометаллург. ин-та», 1959, № 18, 255—267. — На месторождении с наложенным на скари полиметаллич. оруденением широко развиты различные дайковые породы. Петрографич. изучением установлено, что внедрение древних даек гранодиорит-порфиров произошло до образования скарных, дайки гранит-порфиров образовались после процесса оруденения, а наиболее поздними являются дайки диабазовых порфиров. Все дайковые породы претерпели значительные метаморфич. преобразования, изменившие их состав. Т. Козинцева

5Г44. Дифференциация силла лампрофиров, северная часть гор Ла-Плата, Колорадо. Rogers John J. W., Longshore John D. Differentiation of a lamprophyre sill, northern La Plata Mountains, Colorado. (Amer. Mineralogist, 1960, 45, № 7-8, 774—782 (англ.).) — В песчаники системы Моррисон внедрился силла лам-





возникли за счет туфов при воздействии на них гидротермальных р-ров, богатых Ca, Si и Mg. Л. Гриненко 5Г52. О богатых железных рудах Михайловского месторождения КМА. Рахманов В. П. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 152—179. — Изучены условия залегания, минералогия и хим. состав богатых остаточных руд сев.-зап. части Курской магнитной аномалии. Образование руд приурочено к длительному континентальному периоду, когда сланцы и железистые кварциты докембрия подверглись выветриванию и окислению. При этом магнетит окислялся до мартита. Частичное выщелачивание кварца увеличивало пористость пород, что способствовало более глубокому проникновению процессов выветривания. Обогащение железистых кварцитов Fe происходило также за счет разложения и выщелачивания Fe-содержащих силикатов. Длительное воздействие процессов выветривания привело к широкому развитию гидротематита, гидротематита и других окислов и гидроксидов Fe. Карбонатизация и пиритизация верхних горизонтов являются наложенными процессами, которые происходили в зоне застойных вод, создавших восстановительную среду. Из перекрывающих осадочных пород, богатых разлагающимися органич. в-вом, инфильтровали грунтовые воды, обогащенные  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Образующиеся в рудной толще карбонаты Fe и Ca, сульфиды Fe и хлориды цементировали пористые руды. Г. Волков

5Г53. О генетических взаимоотношениях магнетита и гематита в железистых кварцитах КМА. Плаксенко Н. А. В сб. «Работы Горного геол. станции на Курской магнит. аномалии». М., АН СССР, 1960, 93—111. — Основными рудными минералами в кварцитах являются магнетит и гематит, совместно находящиеся в одном и том же горизонте с одинаковой интенсивностью проявления метаморфизма. Микроскопич. наблюдения показали, что в рудах оба минерала текстурно обособлены. По гранулометрич. измерениям гематит всегда ассоциирует с мелкозернистым кварцем, а магнетит — с более крупными его зернами. Это позволяет говорить, что поступление в морской бассейн  $\text{Fe}^{++}$  и  $\text{SiO}_2$  происходило в форме колл. р-ров и тончайших взвесей. Первые отлагались на больших глубинах, образуя тонкодисперсные кремнисто-железистые осадки, в будущем гематитовые кварциты, а вторые — на меньших, давая начало осадку, превращающемуся при метаморфизме в магнетитовые кварциты. Существующие парagenезис. взаимоотношения магнетита и гематита определяются разнообразием процессов коагуляции, седиментации, диагенеза и метаморфизма. Г. Волков

5Г54. Ильменит из гранитизированных железистых пород Криворожского района. Мельник Ю. П. «Зап. Всес. минерал. о-ва», 1960, 89, № 3, 348—353. — В гранитизированных железистых породах, заключенных в серых ингулецких мигматитах, наряду с магнетитом, гематитом, кварцем и алюмосиликатами, присутствует ильменит. Хим. состав которого (в %):  $\text{SiO}_2$  1,13,  $\text{TiO}_2$  49,05,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9,20,  $\text{FeO}$  36,23,  $\text{MnO}$  4,15,  $\text{MgO}$  0,00,  $\text{CaO}$  0,09 и  $\text{H}_2\text{O}$  0,02, сумма 99,96; спектрально обнаружены в  $10^{-2}\%$  Co, V, Cu, Zn, Pb и следы Sn, Ni, Cr, Ag. Приведен также хим. состав магнетита. Установлена прямая связь между содержанием Ti в породах и кол-вом ильменита. Источником Ti являлись р-ры, возникшие при гранитизации железистых пород. Н. Берлинг

5Г55. Геологическое строение и условия образования богатых руд Михайловского месторождения КМА. Калинин И. П. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 203—218. — На Михайловском месторождении богатые руды приурочены к коре выветривания железистых кварцитов, среди которых по минералогич. и хим. составу выделяются гематитовые, гематито-магнетитовые и магнетитовые разности. На

неизмененных породах располагаются кварциты, в которых магнетит замещается гематитом. Кроме того, здесь происходит разложение амфиболов, слюд, сульфидов и карбонатов железа с замещением их гетитом и гидротематитом. Этот процесс сопровождается выносом щелочей и щел.-зем. элементов. По степени мартитизации выделяются мартитовые и мартито-магнетитовые кварциты. Выше по разрезу располагаются богатые остаточные руды, анализ которых показывает значительный вынос  $\text{SiO}_2$ . Процесс выветривания здесь протекал в 2 стадии. В первую стадию в условиях слабощелочной, а затем слабоокислой среды шел процесс окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  (мартитизация магнетита, окисления пирита до гидроокислов). Одновременно разлагались силикаты и карбонаты, которые замещались гидроокислами Fe. По мере развития процесса постепенно уменьшались кол-ва  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{CO}_2$ . Местами эти руды были перетолжены и затем в щел. восстановительной среде подверглись карбонатизации и пиритизации. Приведены результаты хим. анализов отдельных разностей пород, иллюстрирующих отмеченные закономерности. Г. Волков

5Г56. Псевдоморфозы по оливину в базальте Марк [Шотландия]. Smith W. W. Pseudomorphs after olivine in Markle basalt. «Mineral. Mag.», 1959, 32, № 247, 324—331 (англ.). — С помощью оптич., хим. и рентгеноскопич. методов исследованы псевдоморфозы, представляющие тесную смесь гематита и хлорита с небольшим кол-вом кварца. Рассмотрена относительная ориентация двух основных компонентов в зависимости от их структуры. Р. Хмельницкий

5Г57. Холмквистит из Баррота, Квебек [Канада]. Nickel E. H., Karpoff B. S., Maxwell J. A., Rowland J. F. Holmquistite from Barraute, Quebec. «Canad. Mineral.», 1960, 6, № 4, 504—512 (англ.). — Кварц-биотитовые и биотитовые сланцы, образовавшиеся в ходе изменения основных вулканогенных пород, прорваны гранодиоритами массива Прессак-Лакурн. К контактам этих пород приурочены сподуменовые пегматиты с холмквиститом. Изложены результаты физ., оптич. и хим. свойств минерала, а также данные рентгенографии. Хим. состав (в %):  $\text{SiO}_2$  59,73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,21,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,97,  $\text{FeO}$  8,92,  $\text{MgO}$  10,16,  $\text{CaO}$  0,56,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,18,  $\text{K}_2\text{O}$  0,15,  $\text{Li}_2\text{O}$  3,56,  $\text{H}_2\text{O}^+$  2,08,  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,02,  $\text{TiO}_2$  0,17,  $\text{MnO}$  0,20,  $\text{F}$  0,24, сумма ( $\text{O} = \text{F}$ ) 100,05. Несколько повышенные кол-ва Al и пониженные Si указывают на частичное замещение второго первым. Образование минерала связано с Li-метасоматозом роговых обманок вмещающих пород. Г. Волков

5Г58. Гидротермальные месторождения меди, связанные с траппами. Роговер Г. Б. «Сов. геология», 1960, № 7, 40—48 (рез. англ.). — Изучение геологии и минералогии Cu-месторождений долины р. Бухарики на Сибирской платформе и отсутствие очевидной связи руд с интрузиями габбро-диабазов позволяет предполагать, что образование руд этих и ряда других месторождений происходило из гидротермальных р-ров, отделившихся на глубине от сульфидного расплава или силикатной магмы и способных переносить тяжелые металлы на значительные расстояния. В связи с этим автор предлагает пересмотреть старую точку зрения, что единственным источником и поисковым признаком Cu-Ni-руд являются дифференцированные интрузии. Л. Гриненко

5Г59. Об особенностях последовательности выделения арсенидов кобальта, никеля и железа в гидротермальных рудных жилах. Годовиков А. А. «Геология и геофизика», 1960, № 6, 36—48 (рез. англ.). — Названные взаимоотношения изучены в рудных телах Хохахсинского месторождения, приуроченных к скандинавским горизонтам верхнего силура, и являются характерными для большинства арсенидных месторождений. По мере выделения арсенидов (I) отмечается

переход от разностей, богатых Ni и бедных As, к разностям, богатым Co и As. Места выклинивания жил богаче Co-минералами, чем центральные и более глубокие участки. Общая схема выделения I: маухерит — никелин — раммельсбергит — Ni-шмальтин (бедный As) — Co-шмальтин (богатый As) — скуттерудит — саффлорит — леллингит. Переход от низших I к высшим в процессе отложения минералов связан с возникновением более окислительных условий. Обзор литературных данных по термич. устойчивости и синтезу I Co, Ni и Fe приводит автора к выводу, что лозиды I — результат ступенчатой р-ции между ранее выделившимися I и избыточным As, играющим роль окислителя и изменяющим состав выпавшего осадка.

Л. Гриненко

**5Г60. Особенности гидротермальной дифференциации в условиях различной глубинности инфильтрационного гидротермального процесса.** Василевский М. М. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 661—664. На материале Центральной Камчатской рудной зоны описаны процессы образования горизонтальной и вертикальной зональности гидротермального изменения и оруждения в полизональных телах вторичных кварцитов. Перемещение в-в иллюстрируется четырьмя вариационными диаграммами, характеризующими уровни глубинности. Показано поведение  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и на основании 100 спектральных анализов поведение металлов-примесей. Оценены т-ры, давление, парц. давление  $O_2$  и установлены ряды подвижности петрогенных компонентов выделяемых уруней.

А. Попов

**5Г61. Экспериментальные данные по вопросу о поведении сульфидов свинца, цинка, меди и железа в коллоидных растворах при повышенных температурах.** Лопатина Н. Л., Лосев Н. В., Смуров А. А. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 4, 52—73. Приведены результаты исследований колл. р-ров сульфидов (I) Pb, Zn, Cu и Fe в их различных сочетаниях (15 систем) при т-ре 250° и насыщ. содержания  $H_2S$ . В результате этой работы сделан вывод о принципиально возможной устойчивости зольей I Pb, Zn, Cu и Fe в разных сочетаниях на определенных стадиях гидротермального процесса. В большей части рассмотренных случаев  $H_2S$  является положительным фактором, способствующим существованию и подвижности колл. р-ров I металлов, но наблюдается и ряд противоположных примеров. Сочетание зольей I металлов друг с другом в дисперсной фазе имеет большое значение, но не все возможные сочетания могут быть одинаково устойчивыми. Из числа изученных систем наиболее подвижным является золь, содержащий I четыре металлов, и наименее — золь, содержащий в дисперсной фазе только I Fe. Максим. суммарные устойчивые конц-ии металлов в зольях, наблюдаемые в колл. р-рах и оказавшиеся во многих случаях устойчивыми вплоть до 150—170°, достигали 300 мг/л (при т-ре 250° 40—60 мг/л). Указанные конц-ии могут играть существенную роль в процессах гидротермального рудообразования. I Pb, Zn, Cu и Fe при различных сочетаниях находятся в колл. р-рах в определенных колич. взаимоотношениях, характеризующихся прямыми и обратными зависимостями. Данные измерения pH дают основание предполагать, что природные р-ры при т-ре  $\leq 250^\circ$  могут иметь весьма разнообразные значения pH в пределах 2,8—10,7. Авторы считают, что при т-ре до 250° совместная миграция тяжелых металлов и  $H_2S$  маловероятна. Полученные данные подтверждают теоретич. положения, развиваемые А. Г. Бетехтиным о том, что образование ионов  $S^{2-}$  (продукт диссоциации растворенного газа  $H_2S$ ) при пониженной т-ре протекает настолько активно, что обеспечивается массовое образование I тяжелых металлов. Если этот процесс развивается при т-рах, лежащих выше порогов коагуляции зольей, то большая часть образовавшихся I

может выпасть на месте в осадок. Если же указанный процесс проходит при т-рах, близких или лежащих ниже порогов коагуляции ( $< 200^\circ$ ), то создаются условия для переноса I тяжелых металлов в колл. р-рах в повышенных кол-вах.

Р. Хмельницкий

**5Г62. О замещении халькопирита борнитом с образованием решетчатых структур.** Червяковский Г. Ф. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 119—122. Экспериментально доказана возможность образования содержащих борнит (I) руд, с возникновением решетчатых структур замещения халькопирита (II)  $\leftarrow$  I при прогревании пирит-П-сфалеритовой руды в парах S без доступа кислорода воздуха при т-рах 200—730°. Замещение П  $\leftarrow$  I ковалентным и энгаритом начинается при 200°. Решетчатые структуры замещения возникают при 300° и не отличаются от структур природных сростаний этих минералов. Обращается внимание на возможность появления решетчатых структур в природных условиях в процессе метаморфич. преобразований руд.

Л. Гриненко

**5Г63. Геологическое строение и минералогия месторождения Первый Советский рудник. (Тетюхе).** Хетчиков Л. Н. «Тр. Дальневост. фил. Сиб. отд. АН СССР. Сер. геол.», 1960, 4, 53—167. Рассмотрены геол. строение месторождения, условия залегания, морфология и особенности минералогич. состава рудных тел, их строение и текстурные особенности руд. С помощью хим., оптич., качеств., спектрографич. и рентгеноскопич. методов изучены нерудные (геденбергит, гранат, аксинит, кальцит и др.) и рудные (сфалерит, галенит, халькопирит и др.) минералы. На основании полученных данных обсуждаются следующие вопросы: 1) вероятные источники оруждения и пути следования рудоносных р-ров, 2) глубина формирования месторождения, 3) зависимость состава рудных тел от состава вмещающих пород, 4) история процесса минерализации. Показано, что процесс формирования месторождения был длительным, носил прерывистый характер и проходил при значительных изменениях состава рудоносных р-ров и их конц-ии. Большая часть рудной массы образована путем метасоматоза при взаимодействии рудоносных р-ров и известняка. Интенсивность хода этих обменных р-ций существенно сказывалась на конц-ии р-ров, и на отдельных участках могли, вероятно, возникать гели. Меньшее значение в формировании рудных тел имели процессы выполнения открытой трещины.

Р. Хмельницкий

**5Г64. Медно-молибденовая формация Армении.** Мкртчян С. С. В сб. «Прикл. геол. Вопр. металлогении». М., Госгеолтехиздат, 1960, 120—126 (рез. англ.). Месторождения приурочены к складчатой зоне, сложенной палеозойскими вулканогенно-осадочными породами, и генетически и пространственно связаны с гранитоидами третичного возраста. Оруждение концентрируется в раздробленных мониповитовых богатых цветными минералами, которые легче разлагались и замещались сульфидами. В рудном процессе выделяются 2 этапа: медно-молибденовый и полиметаллический. Отложение руд происходило из истинных молекулярных, разб. р-ров, имеющих нейтр. или слабую щел. р-цию, при умеренных т-рах. Тесная связь Mo и Cu с кварцем говорит о переносе Mo в виде геополиткремневых к-т типа  $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nNa_2O \cdot nH_2O$ . Предполагается, что отделение главной порции рудоносных р-ров происходило на стадии глубокой магматич. дифференциации, вскоре после внедрения диба. Глубинный магматич. очаг был материнским для порций всех фаз внедрения, даек и оруждения. Л. Гриненко

**5Г65. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе  $PbS - Ag_2S - Bi_2S_3$ .** Онтоев Д. О., Ниссенбаум П. П., Органова Н. И. «Геохимия», 1960, № 5, 414—

(рез. анал.).—Полуколичественный спектральный (13 образцов) и хим. (6 образцов) анализы галенита (I) показали наличие  $\text{Bi}$  0,95—7,61,  $\text{Ag}$  0,60—3,44 и  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cd}$  по  $n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ ; при этом установлена прямая корреляционная связь между  $\text{Ag}$  и  $\text{Bi}$ . Минералогически обнаруженные мелкие включения бергита, станинина и силванита не объясняют высокое содержание  $\text{Bi}$ . Поэтому авторы допускают, что  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$  в I обусловлены наличием высокотемпературной модификации  $\alpha$ -матильдита ( $\alpha\text{-AgBiS}_2$ ) в виде твердого р-ра. Пересчет хим. анализов с учетом бергита на относительное содержание  $\alpha$ -матильдита увеличивает его кол-во с 2,4 до 14,88, а содержание  $\text{PbS}$  уменьшается с 97,6 до 80,10 мол.%. Одновременно уменьшаются размеры элементарной ячейки. I. Рассмотрение тройной диаграммы  $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  показывает возможность образования нескольких типов твердых р-ров. Образование р-ра I— $\alpha$ -матильдит свидетельствует о т-ре минерализации  $>225^\circ$ . Л. Гриненко

5Г66. О температурах формирования месторождений горного хрусталя Урала и химическом составе газовой-жидких включений в кварце (Замечания по статье Е. Д. Иньшина). Пизнор А. В. «Изв. высш. учеб. заведений. Геол. и разведка», 1960, № 5, 101—104.—В рассматриваемой работе (РИХИМ, 1959, № 23, 81769) т-ры формирования месторождений горного хрусталя для всего Урала определены по месторождениям Приполярного и отчасти Южн. Урала и только по кварцу; совершенно не изучены другие минералы, включения в которых показывают последовательность минерализации и твердый режим р-ров. Неправильно утверждение о близком качестве составе р-ров включений в кварце из Приполярного и Южного Урала. В действительности состав воды, вытяжек из кристаллов указанных районов и значения pH значительно отличаются, что опровергает их сходство. Л. Гриненко

5Г67. Основные черты минералогии Дикинского молибдено-вольфрамового месторождения. Попова И. Г. и М. М. «Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР», 1960, вып. 24, 167 стр., илл.

5Г68. Рудноосный и безрудный кварц редкометалльных штокерков. Сенчило Н. П. «КазССР Гылым Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1960, вып. 2(39), 28—39 (рез. каз.).

5Г69. Основные структурные типы кварцевых хрусталоносных жил Бет-Пак-Дала, Зададного и Северного Прибалхашья. Соколов Я. Н., Венедиктов С. Н., Захарченко А. И. «Сов. геология», 1960, № 8, 50—65 (рез. англ.).—К докембрийским и палеозойским породам района приурочены две группы кварцевых жил: доварисских и варисских. В кристаллах кварца обнаружены газовой-жидкие включения, отвечающие по кислотно-щел. характеристике слабощелочным (в высокотемпературных кварцах) или нейтральным (в низкотемпературных разновидностях) р-рам. Они содержат  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , иногда  $\text{Mg}^{2+}$ . Для высокотемпературных разновидностей характерны  $\text{Cl}^-$ -растворы, для низкотемпературных —  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Наиболее благоприятны для растворения и переработки жильного кварца и кварца вмещающих пород являлись щел. р-ры  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  и, в меньшей степени,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и др. Сульфатные р-ры, содержащие рудные компоненты, препятствовали росту качеств. кристаллов. Основные кол-ва  $\text{SiO}_2$  выносились из остывших магматич. очагов. Г. Волков

5Г70. Кора выветривания на кристаллических породах Салтыковского участка Староскольского рудного уезда КМА. Никитина А. П. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 273—292.—В комплексе кристаллич. пород докембрия входят железистые кварциты, гнейсы и кристаллич. сланцы, на которых развита мощная кора выветривания. В преде-

лах коры в зависимости от типа пород выделяются отдельные минералогич. зоны. Биотитосодержащие породы, имеющие в составе  $\text{Fe}^{2+}$ , легче выветривались по сравнению с мусковит-полевошпатовыми разновидностями.  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg-силикаты способствовали сохранению щел. среды, освобождая  $\text{Mg}$  и  $\text{Fe}$ . Образовавшиеся нерастворимые водн. силикаты  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  оставались на месте. Выносились лишь незначительное кол-во  $\text{Mg}$  в виде бикарбоната. При разложении К-полевоых шпатов и К-слюд образующиеся силикаты целочей растворялись и выносились. В результате при выветривании биотитовых гнейсов формировался профиль монтмориллонитового типа, а на мусковит-альбитовых породах — каолининового типа. Приведены хим. анализы описываемых пород. Г. Волков

5Г71. О коре выветривания некоторых докембрийских пород КМА. Никитина А. П. В сб. «Работы Горного геол. станции на Курской магнит. аномалии». М., АН СССР, 1960, 112—127.—На кристаллич. докембрийских породах, вмещающих Салтыковское, Лебединское, Михайловское и Яковлевское месторождения, широко развита кора выветривания. По минералогич. составу и по преобладающим процессам в коре железистых кварцитов и вмещающих пород выделяется три зоны: неизменная, окисленная и сильновыветрелая. Основным процессом выветривания магнетитосодержащих пород является окисление магнетита до маргита. В богатых рудах происходит выщелачивание кварца и гидратация маргита с образованием гидрогематита, гетита и гидрогетита. Слоистые силикаты превращаются в гидрохлориты и гидрослюды. Другие силикаты подвергаются частичному или полному обожириванию. Приведены хим. анализы 4 шамозитов из Михайловского и Яковлевского месторождений, различающиеся по величине отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  (соответственно 0,26—0,42:1 и 0,66—0,67:1), что свидетельствует о более богатой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  среде образования хлоритов на втором месторождении. Г. Волков

5Г72. Линейная (трещинная) кора выветривания в нефелиновых сиенитах хибинских тундр. Дорфман М. Д. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 219—245.—При проходке 3-километровой горной выработки через гору Юкспор была выявлена линейная кора выветривания. Изучение минералогич. состава коры и ее структурных особенностей показало, что дологие и крутые трещинные структуры сложены различными комплексами минералов. В пределах последних наиболее четко проявилась стадийность процессов изменения. Приведены описания зон, результаты оптич., термич. и хим. изучения отдельных минералов. В процессах выветривания нефелиновых сиенитов огромную роль играют инфильтрующиеся воды, в присутствии которых эти породы легко гидролизуются, увеличивая их щелочность. При этом из пород извлекается  $\text{Na}$ , что ведет к образованию гидрослюды.  $\text{K}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  на этом этапе изменения остаются в породе. По мере выноса  $\text{Na}$  нефелина и понижения pH вод начинается изменение эгирин-авгита, сопровождающееся извлечением  $\text{Na}$ , и образование нонтронита и халцедона. По мере дальнейшего уменьшения щелочности нонтронит превращается в смесь гидрогематита и халцедона. Сфеи вмещающих пород превращается в анатаз. В пологих зонах изменение нефелина и эгирин-авгита идет одновременно с образованием бейделита. Это сопровождается выносом целочей и уменьшением конечный  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$ . В застойных условиях из этих р-ров выделяются цеолиты, сначала  $\text{K-Na}$ , а затем  $\text{Na-Ca}$ . Воздействие последующих порций р-ров ведет к их замещению монтмориллонитом, гиббситом и халцедоном. Г. Волков

5Г73. Кора выветривания ультраосновных пород Среднего Побужья. Лебедев Ю. С. Кора выветривания ультраосновных пород Среднего Побужья. «Геологичный ж.», 1960, 20, № 4, 25—34 (укр.; рез. русск.).—



На ультраосновных породах Южн. Украины развиты площадная и линейная коры выветривания, в которых различаются зоны охр, охристых глин и бурых железняков, зона нонтронитовых и нонтронитгидрохлоритовых пород и зона выщелоченных керолитизированных и карбонатизированных гипербазитов. Процесс образования коры начинается с преобразования основных породообразующих минералов в нонтронит, керолит, хлорит, вермикулит. В результате выщелачивания, окисления и гидролиза они превращаются в гидрохлорит, гидроокислы Fe и Mn, ферригаллазит, кварц, халцедон и опал. Остаточными продуктами распада гидросиликатов являются гидроокислы Fe и Mn,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В коре выветривания остается ферригаллазит. Под действием подземных вод начинают выщелачиваться Ca и Mg, Ni и частично Fe, переносимые в нижние горизонты. Здесь выпадают руднорастворимые карбонаты Ca и Mg, причем Ni и Fe частично изоморфно замещают Mg. Остальная часть Fe выпадает в виде охр. После выноса Ca и Mg в р-р начинает переходить Si. Он переносится вниз, где при изменении pH выделяется в виде кварц-халцедоновых прожилков среди охр и нонтронитов.

Г. Волков

**5Г74.** К минералогии и геохимии железных шпал колчеданных месторождений Урала и Мугоджар. Прахова Е. В. «Тр. Горно-геол. ин-та, Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 35, 209—263. — Приведены результаты хим. (23 образца), термич., рентгенографич. и полуконеч. спектрального изучения железняков медно- и серноколчеданных месторождений. Основными минералами железных шпал являются окислы Fe и Si и гидроокислы Fe. Минералогич. состав первичных руд влияет лишь на число отдельных минер. видов обеих групп. Из минер. примесей отмечаются золото, различные сульфиды, сульфаты и карбонаты. Для железняков месторождений Мугоджар и Южн. Урала характерно присутствие ярозита, который не обнаружен на Среднем Урале. По кол-ву и разнообразию примесей железняки Си-колчеданных месторождений значительно богаче, чем железняки, образовавшиеся в результате окисления серно-колчеданных руд.

Г. Волков

**5Г75.** Погребенная кора выветривания диабазов и туфитов в эффузивно-осадочном горизонте ( $D_2^2$ ) на Южном Тимане и ее значение в накоплении железных и бокситовых руд. Калужный В. А. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 246—272. — В горизонте диабазов и подстилающих вулканогенных песчаников среднего девона выявлена погребенная кора выветривания. Хим. анализ 6 образцов диабазов и 9 образцов песчаников, а также петрографич. и минералогич. изучение этих пород позволили установить проявление интенсивностей карбонатизации, хлоритизации и каолинтизации диабазов и гипергенные новообразования в туфитах. Под воздействием инфильтрующихся вод, богатых  $\text{CO}_2$ , из диабазов полностью вынесены  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и частично  $\text{SiO}_2$ , что привело к увеличению содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 22,31%. В песчаниках вынесенные элементы фиксируются в виде пистомезита, ниже — сидероплезита. Наличие нефти и  $\text{H}_2\text{S}$  в нижних горизонтах песчаников способствовало разложению сидерита и образованию пирита. В этих же песчаниках выделяются оолитовые железняки, анализ которых (1 образец) показывает, что они имеют гетитовый состав и содержат примесь бемита, карбоната, кварца, гипса и др.

Г. Волков

**5Г76.** Новые данные по минералогии зоны окисления месторождения Акчагыл в Центральном Казахстане. Витовская И. В. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 74—116. — На основании многочисленных хим., колич. спектральных, рентгеноскопич. и термич. анализов изучены минералы зоны окисления и рассмотрены схемы последовательности минералообразования. Комплекс минералов, наблюдае-

мый в зоне окисления халькопирит-сфалерит-галенитовых руд, характеризует срединную, или карбонатную стадию формирования зоны, с преимущественным развитием карбонатов и сульфатов при подчиненной роли силикатов и гидроокислов Fe и Mn в конце этой стадии. Внутри карбонатной стадии выделяются карбонатно-сульфатная и карбонатно-силикатная фазы, отражающие некоторое изменение физ.-хим. условий при образовании минералов. С первой фазой связано образование наибольшего числа минер. видов: карбонатов Cu, Zn, Pb, простых и сложных сульфатов — арсенов Pb и Fe, разнообразных сульфатов Cu и редко Pb и Cu. При этом устанавливается довольно закономерная смена карбонатов сложными сульфатами — арсенатами Pb и Fe, а затем разнообразными сульфатами. Во второй фазе, уступающей первой по разнообразию связанных с ней минералов, вначале образуются карбонаты Cu, Pb и Zn, простые, основные и двойные, а в конечные этапы отлагается основная масса хризоконды, изредка каламини. Широко распространены гидроокислы Fe и Mn, но кол-ва их в большинстве случаев весьма незначительны. Минералы конечных стадий, образование которых связано со значительными конц-циями в водах ряда элементов вмещающих пород, на месторождении отсутствуют. В формировании зоны окисления халькопирит-пирит-магнетитовых руд отмечена иная последовательность. Здесь наблюдается интенсивное разложение пород с образованием глинистых и кремнистых продуктов выветривания и значительных скоплений гидроокислов Fe. Сульфатная фаза выражена очень слабо, что объясняется как малым кол-вом  $\text{SO}_4^{2-}$ , так и наличием карбонатной среды. Поэтому вслед за образованием при выветривании глинистых минералов, кремнезема, ярозита и гидроокислов Fe происходило выпадение сначала карбонатов Cu, потом силикатов Cu, а затем вновь выпадение в незначительном кол-ве минералов  $\text{SiO}_2$ . Для всей зоны подчеркивается резкое преобладание катиона Si над катионами Pb и Zn и разнообразие наблюдаемых сульфатов Cu.

Р. Хмельницкий

**5Г77.** Марганцевые минералы коры выветривания Бурыктальского массива ультрабазитов [Чкаловская обл.]. Никитин К. К. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М. АН СССР, 1960, 39—55. — При выветривании дунитов, перидотитов, диоритов, серпентинитов и смежных их даек кислого, среднего и основного состава образуются значительные массы вторичных Mn-минералов: псиломелана, никелемелана, никель-кобальтемелана и криптоникелемелана. Приведены результаты хим. (11 образцов), термич., рентгенографич. и полуконеч. спектрального изучения этих минералов. В их составе обнаружены (в %):  $\text{SiO}_2$  3,20—10,37,  $\text{TiO}_2$  0,21—0,51,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,11—5,07,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8,85—55,50,  $\text{MnO}$  до 49,2,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  12,05—49,35,  $\text{CaO}$  следы — 0,89,  $\text{MgO}$  1,08—2,48,  $\text{BaO}$  0,25—2,59,  $\text{NiO}$  0,56—19,20,  $\text{CaO}$  0,04—4,82,  $\text{H}_2\text{O}$  10,93—17,27, а также Cu, Cr, V, Ti и иногда Ga, Sn, Pb, Mo. Все эти минералы отлагались в виде гелей. Старение которых сопровождалось избирательной раскристаллизацией. Этому способствовало наличие Ni, Co и др. элементов.

Г. Волков

**5Г78.** Генетические типы руд северной части Саганского рудного поля. Кожар В. Л., Кравченко В. М. Генетич. типы руд північної частини Саганського рудного поля. «Геологічний ж.», 1960, 20, № 4, 35—44 (укр.; рез. русск.). — Результаты петрографич. изучения богатых марганцовых руд позволяют выделить эндогенные и гипергенные разновидности. На первом этапе образования этих руд происходил вынос  $\text{SiO}_2$  из вмещающих кремнисто-железистых осадков. Он сопровождался концентрированием дисперсного гематита и последующей его раскристаллизацией. Местами эти породы подверглись гипергенным процессам. Судя по составу новообразованных минералов, руды последнего этапа можно отнести к образованиям коры

выветривания. 600.  
5Г79.  
она Лейт.  
Atth и т.  
те from t.  
Cornwall.  
(англ.). —  
берантит  
ланда. Р.  
пенные к  
тите — д.  
5Г80.  
Эдельс.  
Вып. 3. М.  
ния Бур.  
Урал) не  
по отгра.  
ния; 2) с  
матическ.  
пергенны  
ных пор.  
CoO. Хим.  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,2  
 $\text{SiO}_2$  0,4  
не посл.  
замещен.  
малые к  
решетко.  
Ловишев  
зано с ч.  
5Г81.  
ральном  
лес и з  
ветриван  
Полимет  
альной  
жны ос  
халькопи  
но разно  
онтия, х  
генотраф  
интесн  
мещающ  
щенины  
5Г82.  
Чухро  
Л. П. В  
1960, 5  
лом В  
является  
присутс  
результ  
этих мин  
агрегата  
механич  
нальците  
глиные  
пермиев  
ние при  
аотокон  
ния при  
генотраф

5Г83.  
Л. Д. В  
СССР, 4  
ванных  
21970) с  
нит, на  
глауконо  
хим., те  
лич. ан

выветривания, процессы которого проникли до глубины 600 м.

5Г79. Карминит и бедантит из северной части района Лейк-Дистрикт и из Корнуолла. Kingsbury Arthur W. G., Hartley J. Carminite and beudantite from the northern part of the Lake district and from Cornwall. «Mineral Mag.», 1960, 32, № 249, 423—432 (англ.).—Описаны условия нахождения карминита и бедантита на рудопроявлениях Корнуолла и Камберленда. Рентгенографич. исследования показали постепенные изменения карминита до бедантита, а бедантита — до плюмбоэрозита или биверита.

5Г80. О гипергенном никелистом магнетите. Эдельштейн И. И. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 72—73.—В коре выветривания Бурыктальского гипербазитового массива (Южн. Урал) найдено 3 разновидности магнетита: 1) хорошо отграниченные октаэдров магматогенного происхождения; 2) агрегаты зерен неправильной формы, постмагматические; 3) агрегаты волокнистой структуры, гипергенные. 1 и 2 (из коры выветривания и неизмененных пород) содержат 0,25—0,30% NiO и 0,08—0,1% CoO. Хим. состав 3-й разновидности (в %): SiO<sub>2</sub> 0,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,26, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 76,98, FeO 18,5, MnO 0,48, MgO 0,93, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,45, NiO 1,18, CoO 0,23, сумма 100,61. Образование последней происходило за счет псевдоморфного замещения волокнистого серпфита. Отсутствие S и малое кол-во MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> говорит о связи Ni и Co с решеткой минерала (изоморфное замещение FeO). Повышенное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно FeO связано с частичным окислением магнетита. Л. Гриненко

5Г81. Двойники церуссита из Каскайгара в Центральном Казахстане. Рукавишников И. А., Колесников В. В., Арбузова С. К. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 67—71.—Полиметаллические руды, приуроченные к антиклинальной складке в известняках нижнего карбона, сложены сфалеритом, галенитом с примесью пирита и халькопирита. В зоне окисления обнаружено несколько разновидностей церуссита, который был подтвержден оптич., хим., полукрист. спектральному, термич., рентгенографич. и гониометрич. исследованиями. Наиболее интересными оказались двойники кристаллов, напоминающие по форме «ласточкин хвост» и «копье», сросшиеся по (130).

5Г82. К минералогии висмута в зоне окисления. Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Ермилова Л. Д. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 5—25.—Наиболее обычным гипергенным минералом Bi в месторождениях Центрального Казахстана является бисмутит. Местами в повышенных кол-вах присутствуют бисмоклит и русселит. Авторы приводят результаты хим., термич. и рентгенографич. изучения этих минералов. Наряду с более или менее мономинер. агрегатами встречаются тонкие, внешне однородные механич. смеси, состоящие из минералов Bi, флюорита, пальмита, магнетита, церуссита, малахита и др. Аналогичные Bi—W и Bi—Mo осадки были получены экспериментально окислением из водн. р-ров. Прибавление при комнатной т-ре к основной соли Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> азотнокислого р-ра молибдата или вольфрамата аммония приводит к выпадению осадков, близких по рентгенографич. показателям к русселиту и бисмуту.

5Г83. Некоторые минералы зоны окисления Близкого месторождения (Южный Урал). Герман Л. Д. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 117—135.—В продолжение ранее опубликованных работ (РЖХим, 1957, № 11, 37460; 1960, № 6, 21970) описаны следующие минералы: атакамит, алузит, натроалунит, алюминит, медный коппапит (?), глаукозит и селадонит. Приведены результаты оптич., хим., термич., электронномикроскопич. и рентгеноскопич. анализов этих минералов. Р. Хмельницкий

5Г84. Никелистый магнетит в силикатно-никелевых месторождениях. Гизабург И. И. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 33—38.—Кроме известных силикатных минералов Ni в продуктах выветривания серпентинитов содержится большое кол-во магнетита (обычно 1—6%, иногда до 16—33%) с Ni. Конц-ии NiO в этом минерале колеблются от 0,33 до 1,06%. Приведены результаты хим., термич. и рентгенометрич. исследований никелистого магнетита из р-на Верхнего Уфалея. Здесь он встречается в виде отдельных линз в карстовых алевролитах и является образованием этапа промежуточного между контактово-метасоматич. и гидротермальным этапами, на большой глубине и при высокой т-ре. Хим. состав 2 образцов (в %): SiO<sub>2</sub> следы; мет. TiO<sub>2</sub> 0,32; —; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,76; —; FeO 73,96; —; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,95; —; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO —; 93,31; MgO 2,81; 2,82; CaO следы; 0,0; H<sub>2</sub>O — 0,10; —; H<sub>2</sub>O + 1,05; 0,80; NiO 1,70; 1,62; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,006; —; сумма 99,05; 98,55. Исследованные образцы относятся к бедным MgO магномангнетитам, в которых Ni замещает Mg. Г. В.

5Г85. Минералы зоны окисления Алайгярского свинцового месторождения в Центральном Казахстане. Муканов К. М. В сб. «Кора выветривания». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 136—151.—В вулканогенно-осадочной толще нижнего карбона обнаружены разнообразные линзообразные почти мономинер. залежи галенита. Приведены результаты хим., полукрист. спектрального и рентгенометрич. изучения Pb-, Ва-псиломелана, пироморфита, барита, а также спектрального анализа бедантита, коркита и митрабилита. Образование всей гаммы минералов зоны окисления произошло в 4 фазы. В первую — сульфатную фазу, не получившую широкого развития, из сульфатных р-ров выделялись минералы, устойчивые при низких значениях pH: ярозит, бедантит и частично гидрогетит. В карбонатную фазу развития возникали церуссит, азурит, малахит. При гидролизе ярозита возникали лимониты. В эту стадию образовались Pb-Ва-псиломелан. В фазу комплексных солей фел. подземными водами, не содержащими SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при малых кол-вах CO<sub>2</sub>, привносились PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и Cl<sup>-</sup>, что способствовало возникновению платнерита, пересотложению барита и окремнению. В современную стадию образуются платнерит, гипс, мирабилит и тенардит.

5Г86. Типоморфные зональные проявления гипергенеза и их геохимическое значение. Добровольский В. В. В сб. «Геол. результаты прикл. геохимии и геофиз.». Раздел I. М., Гостеолиздат, 1960, 86—94 (рез. англ.).—Сравнительное изучение проявлений гипергенеза показало специфику поведения отдельных элементов, что необходимо учитывать при рациональной организации геохим. поисков. Тенденцию к повышению конц-ии в дисперсной гидрослюдистой массе четвертичных отложений обнаруживают Cu, Ni, Ga, Zn, Cr, Mo, Sd, отчасти V и Pb. Hf и отчасти Zr и Pb отличаются повышенной конц-ией в обломочных отложениях. Некоторые элементы (Zn, Mn) тесно связаны с водонерастворимой частью гумуса почв и детритом. Работа иллюстрируется графиками содержания малых элементов в четвертичных отложениях по данным полукрист. спектрального анализа. Даются рекомендации по методам геохим. поисков. А. Попов

5Г87. К минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы. Бурьянова Е. З. «Геохимия», 1960, № 2, 177—182 (рез. англ.).—В девонских песчаниках Тувы обнаружены повышенные кол-ва Cd за счет кадмоселита, цинкитского гринокита, кадмистого сфалерита. Хим. состав первых двух минералов (в % соответственно): Cd 47,00; 39,50; Zn 2,70; 7,80; Fe 1,85; —; Pb —; 1,22; Se 35,70; —; S 7,95 (условно), 15,60; нерастворимый остаток 4,80; 34,40; сумма 92,05; 98,52. В кадмоселите Se частично замещен S, а Cd — Zn, поэтому ф-ла имеет вид: (Cd<sup>0.9</sup>Zn<sup>0.1</sup>)(Se<sub>0.84</sub>S<sub>0.16</sub>). Спектральным анализом в цинкитом гриноките обнаружены

также Ag, Ti, Mn и Fe. В кадмистом сфалерите кол-во Cd изменяется от 0,47 до 4,08%. Хим. анализом в 95 образцах вмещающих пород определены Cd ( $< 0,001-0,12\%$ ), Zn (до 0,14%), Se (следы — 0,11%), S (0,04—1,06%). Сопоставление с средним содержанием Cd в земной коре показывает, что песчаники Тувы обогащены им в 240 раз. Парагенетич. анализ позволяет утверждать о близости Cd к Pb (наличие галенита и кляустиалита). Также отмечается совместное накопление Cd и Zn, причем первый преобладает и образует самостоятельные минералы с изоморфной примесью Zn. Источником Cd и Zn явился обломочный материал, свосимый с окружающей суши. В процессе переноса элементы выплывались и осаждались в поровых пространствах терригенных толщ. Г. Волков

5Г88. Некоторые общие закономерности в распределении отдельных геохимических компонентов в породах мезокайнозой Западной Сибири и по ее площади. Запывалов Н. П. В сб. «Материалы 3-й Научно-технич. конференции молодых ученых, 1957». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 85—92.—В геохим. разрезах определены органич. углерод, гуминовые в-ва, общая и восстановленная сера, хлор, битум, окислительно-восстановительная емкость (аналитич. данные приведены частично). Отмечено, что восстановленность минер. части пород в региональном плане увеличивается сверху вниз, от более молодых к более древним отложениям. Содержание гуминовых в-в, напротив, возрастает в отложениях верхнего мела и третичной системы. Установлена связь региональных изменений содержания гуминовых в-в, органич. углерода и восстановленности минер. компонентов породы с крупными тектонич. элементами Зап.-Сибирской платформы. Р. Хмельницкий

5Г89. К литологии смешанных глинисто-кремнеземно-известковых пород. Гречишников А. Т. Докл. литологии смешанных глинисто-кремнеземно-известковых пород. «Геологич. ж.», 1960, 20, № 4, 68—74 (укр.).—Рассмотрены литологич. состав названных пород и их номенклатурное положение, определяемое различными исследователями. Предлагается новая классификация, которая делит их на глинисто-известковый и кремнеземно-известковый типы. Внутри каждой группы в зависимости от кол-ва  $\text{CaCO}_3$  выделяется несколько подтипов. Г. Волков

5Г90. Природные соли Центрального Казахстана и перспективы их использования. Бектуров А. Б., Мун А. И. В сб. «Производит. силы Центр. Казахстана». Том 4. Алма-Ата, АН КазССР, 1959, 227—236. Дискус., 237—254.—Характеристика природных солей Центр. Казахстана сопровождается некоторыми данными по хим. составу следующих озер: 1) оз. Теке — рапа с коэф. метаморфизации  $\text{MgSO}_4 : \text{MgCl}_2 \sim 2,5-3$  и отношением  $\text{NaCl} : \text{MgSO}_4 > 2$ ; при охлаждении до  $-5^\circ$  из 1 т рапы может быть получено  $\sim 150$  кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 2) оз. Тенгиз — минерализация в с.-в. его заливе составляет 28%, при  $10^\circ$  садится мирабилит, при охлаждении до  $-10^\circ$  из 1 т рапы может быть выделено 150—170 кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3) оз. Жалаулы —  $\text{MgCl}_2$  3,43—3,5,  $\text{NaCl}$  84% от всех солей; коэф. метаморфизации  $\text{MgSO}_4 : \text{MgCl}_2 = 0,39-0,40$ ; 4) оз. Кызылак — преобладает  $\text{NaCl}$ , затем следует  $\text{MgCl}_2$  ( $> 4\%$ )  $\text{MgSO}_4 : \text{MgCl}_2 = 0,3-0,4$ . Н. Б.

5Г91. К генезису полигалитов в солевом цехштейне Германии. Schulze Günter. Beitrag zur Genese des Polyhalites im deutschen Zechsteinsalinar. «Z. angew. Geol.», 1960, 6, № 7, 310—317 (нем.; рез. русск., англ.).—На основании полученных данных по стратиграфии, петрографии, характера отложений и распределения Вг сделан вывод о раннем диагенетич. преобразовании ангидрита в полигалит и кизерит. Р. Хмельницкий

5Г92. Диаспор на месторождении Паеас, Турция. Tschöepke R. Diaspor in den Lagerstätten von Payas/Türkei. «Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1960,

№ 5, 97—99 (нем.).—В карбонатных породах хр. Гавур расположено Fe-месторождение Паеас, руды которого представлены гематитом. Во вмещающих породах обнаружены скопления диаспора с высокими содержаниями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Оптич. и рентгенографич. исследования подтверждают это определение. Диаспор образовался при диагенезе бемита, образованного, в свою очередь, в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Г. Волков

5Г93. Третье сообщение об изучении горного молока. Bernasconi R. Ille contribution à l'étude du Mondmilch. «Stalactites», 1960, 4, № 4, 65—78 (франц.; рез. нем.).—Экспериментально исследовано изменение физ. свойств горного молока (I) от водн. фазы. Установлено, что 35% воды сообщают I пластичность, которая достигает оптимального значения при 37—40% воды, а при 65% начинается образование двух фаз. Разделение I на фракции позволило определить кол-во воды, удерживаемой частицами силами адсорбции в зависимости от их размера, и предельную величину, при которой происходит разделение фаз. Присутствие нерастворимого  $\text{SiO}_2$  понижает гидратацию I. Установлено, что I является гетерог. системой из двух фаз — твердой и жидкой. Доказано также наличие свободной подвижной водн. фазы, которой приписывается значительная роль в эволюции I. В связи с этим автор предлагает новую классификацию I, основанную на колич. соотношениях фаз. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, № 20, 67210. Р. Шерешевская

5Г94. Роль климата и тектоники в генезисе глинистых минералов осадочных пород. Ратеев М. А. «Докл. к собранию Междунар. комис. по изуч. глин». М., АН СССР, 1960, 77—83 (рез. англ.).—На основании пространственного размещения глинистых минералов в пределах СССР оценивается роль механич. седиментации и своеобразия ассоциаций глин в областях с различной тектонич. активностью. Глинистые минералы современных морей и озер гумидной и аридной областей имеют терригенное происхождение, о чем говорят идентичность ассоциаций минералов речных взвесей и морских осадков, одновременное наложение минералов, требующих различных сред для образования, которые на всем протяжении пути сноса отсутствуют. В осадочных породах областей малой тектонич. активности резко проявляется климатич. фактор. Гумидная зона палеозоя Русской платформы характеризуется обилием каолинита, гидрослюд с незначительными кол-вами  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ -хлоритов, скудостью монтмориллонита и отсутствием Mg-силикатов. В аридных зонах широко развиты Mg-силикаты, монтмориллонит, Mg- $\text{Fe}^{2+}$ -хлориты и гидрохлориты. В тектонически активных областях влияние климатич. фактора затухает. Отмечается различное распределение каолинита и гидрослюда в разных фациальных типах пород из одной и той же каолиновой провинции гумидной зоны. В континентальных фациях максим. кол-во каолинита содержится в глинах, а гидрослюд — в песчано-алевритовых разностях. В морских фациях наблюдается обратное распределение. Г. Волков

5Г95. Неразрешенные проблемы изучения глинистых минералов. Slánský E. Nevřešené problémy výzkumu jílových minerálů. «Časop. mineral. a geol.», 1960, 5, № 3, 339—341 (чешск.).

5Г96. Вытеснение солями оснований из некоторых минералов глин, их электродиализ и гидролиз. Гинзбург И. И., Яшина Р. С. «Докл. к собранию Междунар. комис. по изуч. глин». М., АН СССР, 1960, 59—68 (рез. англ.).—12 образцов различных минералов (каолинит, галлаузит, монотермит, монтмориллонит и др.) подвергались одновременно электродиализу и обработке р-ром аммония, хлористого аммония и водой. Исходное в-во и жидкости катодной и анодной камер исследовались с помощью спектроскопич. анализа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что вытеснение поглощенных оснований представляется





они не содержат растворимых в щелоках окисей Al и Si, хим. состав представлен в виде  $(R_1R_2)O \cdot R_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ . Г из различных месторождений отличаются друг от друга составом кристаллич. решетки и обменного комплекса. Активированные Г обладают высокой отбеливающей способностью и крекирующей активностью, что позволяет применять их в нефтеперерабатывающих процессах в двух ступенях: сначала для контактирования, затем — в качестве катализатора в р-ции крекинга. Показана возможность увеличения парастабильной активности путем обогащения глины активными катионами Al и Mg методом осаждения, активацией, пропиткой с последующей термообработкой и осаждением. Предполагается, что за отбеливающую способность поверхности глины ответственны активные центры, обладающие свойствами проводить р-ции «основного» типа, а за крекирующую — кислые активные центры.

**5Г103.** Находка полностью гидратированного галлузита близ Масуэлбрука, Новый Южный Уэльс [Австралия]. Loughnan F. C., Craig D. C. An occurrence of fully-hydrated halloysite at Muswellbrook, N. S. W. «Amer. Mineralogist», 1960, 45, № 7-8, 783—790 (англ.).—Нижнепермские темные микробрекчии, состоящие из каолинита, подстилают отложения галлузита, которые перекрываются кремнистыми сланцами. Приведены результаты термич., рентгенометрич. и хим. изучения галлузита глинистых микробрекчий, сланцев и др. вмещающих пород. Хим. состав галлузита (в %):  $SiO_2$  42,3,  $Al_2O_3$  30,4,  $Fe_2O_3$  2,3, FeO 0,1,  $TiO_2$  1,7, MgO 0,1,  $H_2O+$  41,5,  $H_2O-$  11,0,  $P_2O_5$  0,5, сумма 99,9. Его образование связывается с низкотемпературной фазой метаморфизма, когда проникающая из вмещающих пород вода реагировала с метакаолинитом, превращая его в полностью гидратированный галлузит.

Г. Волков

**5Г104.** Уран в горизонте лигнитов района Оунти. Ока Yoshinaga, Kanno Takuji, Noritsu Tasaburo. «Тохоку дайгаку сэико сэйрэн кэнкюсё их», Bull. Res. Inst. Mineral Dress. and Metallurgy. Tohoku Univ., 1959, 15, № 2, 91—102 (японск.; рез. англ.).—В названном районе обнаружены ураноносные лигниты, залегающие в толще переслаивающихся песчаных туфов и углистых сланцев. Все эти породы подвергались хим., радиометрич. и автордиографич. изучению. В песчаных туфах отмечается повышенное кол-во U (до 0,36%  $U_3O_8$ ). Конц-ия его связана с растворением пород нейтр. гидрокарбонатными подземными водами и последующим переносом в лигниты, которые обогатились им (до 0,16%  $U_3O_8$ ) путем адсорбции.

Г. Волков

**5Г105.** Исследование некоторых третичных лигнитов для выяснения их генезиса. Кирюков В. В. «Изв. выпш. учебн. заведений. Геол. и разведка», 1960, № 1, 94—106.—Рассмотрены углепетрографич. особенности и хим. состав третичных лигнитов пяти месторождений Южн. Урала, Украины и Болгарии. Приведена схема образования лигтино-целлюлозных форменных элементов и аттрига в ископаемых углях. В молодых мало метаморфизованных третичных углях встречается два типа углефицированных древесных остатков — матовые рыхлые лигниты деструктивного типа и тугоко блестящие плотные лигниты коррозийного типа. Последние сохраняют элементы первичного строения клеток, содержат значительные кол-ва остаточной целлюлозы, лигнина, нелигнина (негидролизуемого остатка) и гуминовых к-т. Микрокомпоненты углей кислен-кислотнетреновой группы образовались в основном за счет лигнина (процессы деструктивного типа), витреновой группы — за счет лигнина и целлюлозы (процессы коррозийного типа). И. Лейфман

**5Г106.** К вопросу классификации залежей нефти и газа. Куцев В. П. «Тр. Ин-та геол. и разработки горючих ископаемых. АН СССР», 1960, 1, 13—16

**5Г107.** Фосфатные и молибдатные соединения в железосодержащих почвах. Schlichting E. Die Phosphat- und Molybdat-Bindung in raseneisensteinhaltigen Bodenprofilen. «Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde», 1960, 90, № 3, 204—208 (нем.).—В двух профилях глеевых почв — заболочиваемой и осушенной определены Fe, Mn, Al, P и Mo. Описана методика проведения анализа. Кол-ва P в солянокислой вытяжке колеблются от  $2,9 \cdot 10^{-3}$  до  $1,33\%$ , Mo  $9 \cdot 10^{-6}$ — $1,21 \cdot 10^{-4}\%$ . Сопоставление этих результатов с распределением Fe и Al в разрезе показывает, что Mo и P прочно связаны в стяжках гидроокислов Fe и Al.

Г. Волков

**5Г108.** О фиксации калия в полупустынных каменистых почвах предгорной зоны Армении. Аствацатурян Б. Н. «Айканан ССР Гитутюннери Академиа. Зекуйнер, Докл. АН АрмССР», 1960, 30, № 4, 235—238 (рез. арм.).—Изучен процесс поглощения K при чередовании условий избыточного и недостаточного увлажнения почв, состоящих преимущественно из минералов группы монтмориллонита. Исследовались 3 образца сульфидных почв, образованных на карбонатной породе выветривания туфов. K вносился в виде KCl. Определение обменного K проводилось в 0,2 н. вытяжке  $(NH_4)_2CO_3$ . При увеличении времени взаимодействия солей K с почвой от 10 до 30 дней его фиксирование увеличивалось с 7,45—19,73 до 22,16—29,83 мг на 100 г. Увеличение дозы вносимых солей с 20 мг  $K_2O$  до 60 мг сопровождалось возрастанием кол-ва обменного K с 12,22 до 23,09 мг на 100 г. Увеличение т-ры воздуха при той же экспозиции также сопровождается ростом фиксации K от 5,9 до 9,9 мг на 100 г почвы.

Г. Волков

**5Г109.** Участие монообменного Al в реакциях сорбции фосфата. Coleman N. T., Thorup James T., Jackson W. A. Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable Al. «Soil Sci.», 1960, 90, № 1, 1—7 (англ.).—Произведено эксперим. изучение сорбции фосфатов почвами в зависимости от содержания в них ионообменного Al и выяснение механизма происходящих р-ций. Опыты производились с 60 образцами горизонтов B и C различных почв и с монтмориллонитом. Методика опытов заключалась в определении поглощенного фосфата из р-ра  $KH_2PO_4$  при 24-часовом взаимодействии с образцом почвы, предварительно нейтрализованного  $Ca(OH)_2$ . Установлена прямая зависимость кол-ва поглощенного фосфата от кол-ва ионообменного Al в почве. Предварительное выщелачивание Al из почв снижает адсорбцию в образцах, богатых ионообменным Al, и мало эффективно для почв, содержащих Al и Fe в виде окислов. Монтмориллонит связывает фосфат в кол-вах, эквивалентных ионообменному Al, но, будучи насыщен Na, K или Ca, сорбирует мало фосфатов.

Т. Попов

**5Г110.** Анионообменные вещества типа алюмо-ферри-гидроксид-силикат-фосфат-гуматов как почвенные минералы. Rathje Werner. Die Anionen-austauschsubstanzen Aluminium- und Eisen (3)-Hydroxy-Silikat-Phosphat-Humat als Minerale des Bodens. «Plant and Soil», 1960, 13, № 1, 75—88 (нем.).—Для выяснения характера происходящих в почвах процессов (ионообменная адсорбция или стехиометрич. двойное замещение) проведены эксперим. исследования системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$  — гуминовая к-та —  $H_2O$  и  $Fe_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$  — гуминовая к-та —  $H_2O$ . Примененная методика обеспечивала быстрое достижение равновесия к 200 мл кипящей воды добавляли по каплям 50 мл подкисленного 0,02 M  $AlCl_3$  или  $FeCl_3$  и разные кол-ва р-ров  $Na_2SiO_3$  или  $KH_2PO_4$  или гумата Na при определенном pH. Через 3 часа отфильтровывали осадки и анализировали р-р и осадок. Результаты показали, что в широких пределах мол. отношения  $OH^-$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  и гуминовой к-ты в осадке находятся в прямой зависимости от конц-ии этих в-в в р-ре. Это свидетельствует о том, что осадки, содержащие соединения Fe и Al являются ионообменными в-вами для анионов  $OH^-$ .

Е. Die Phosphorverbindungen in den Kalksteinen, die in den Gesteinen vorkommen. Выводы из исследований о том, что соединения Al и Fe представляют такие же по обменным в-ва.

Т. Попова  
5Г111. Свойства основных фосфатов алюминия и окисного железа как ионообменных веществ в отношении очень малых равновесных концентраций. Rathje Werner. Kennzeichnung der Aluminium- und Eisen(3)-hydroxydphosphate als Austauschersubstanzen durch Einstellung sehr kleiner Gleichgewichtskonzentrationen. «Plant and Soil», 1960, 13, № 1, 89—90 (нем.).—Установленные автором (см. реф. 5Г110) ионообменные свойства основных фосфатов Al и Fe подтверждены для малых концентраций эксперим. исследованиями с применением радиоактивного фосфата без носителя.

Т. Попова  
5Г112. Распределение различных форм марганца в почвах области Сучавы [Румынской Народной Республики]. H. Марганец в почвах, развитых на кристаллических сланцах. A b a b i V. Distribuția diferitelor forme de mangan în solurile din regiunea Suceava. II. Manganul în solurile evoluate pe sisturi cristaline. «Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași Chim.», 1959, 10, № 1, 113—130 (рум.; рез. русск., франц.).—Изучено распределение Mn в 8 почвах. Содержание валового Mn в почвах, развитых на гнейсе, на черных кварцитах, сланцевых и серпичтохлоритовых сланцах, колеблется в пределах 120—1360, чаще всего 40—500 г/т. Почвы, образованные на сланцах с Mn-минералами, содержат большее кол-во Mn. По содержанию валового Mn изученные почвы можно разделить на 2 группы: 1) с повышенным содержанием Mn, развитые на гнейсе; 2) с большим содержанием Mn, развитые на черных кварцитах и серпичтохлоритовых сланцах. Содержание подвижного Mn 60—572, обменного Mn 7—96 г/т. Кол-во органич. в-ва, а также pH почв не влияют на распределение валового Mn, но влияют в некоторых случаях на распределение подвижного и обменного Mn в разрезах.

Из резюме автора  
5Г113. Бор и молибден в почвах Латвии. Пейве Я. В. «Почвоведение», 1960, № 9, 35—43 (рез. англ.).—Содержание (в мг/кг) валового B 1,5—35, воднорастворимых форм B 0,2—2,0. Песчаные и супесчаные почвы содержат меньше B, чем глинистые и суглинистые. Сравнительно хорошо обеспечены B дерново-карбонатные почвы и почвы лизинных торфяников с хорошо разложившимся нейтр. торфом. В на таких торфяниках характеризуется высокой подвижностью. Гумусовый горизонт почв, как правило, богаче B, чем другие горизонты. Общее содержание Mo 0,25—2,0. Наименьшие кол-ва Mo содержатся в легких по механич. составу дерново-подзолистых и дерново-глеевых почвах прибрежной зоны. Наибольшая растворимость Mo наблюдается у нейтр. торфяных почв. В дерново-подзолистых почвах наибольшие кол-ва валового и подвижного Mo содержится в перегнойном, а также иллювиальном горизонтах. Растворимость почвенного Mo возрастает с увеличением степени насыщенности минер. коллоидов и перегнойных к-т кальцием. Mo в почве закрепляется преимущественно Fe и Al. Установлены некоторые общие закономерности в поведении B и Mo в почве, особенно в отношении их связи с Al и Fe. В то же время наблюдаются и существенные различия. Так, напр., при повышенных дозах извести доступность B растениям снижается, а содержание усвояемого Mo в почвах повышается.

Резюме автора  
5Г114. Бор в почвах Голодной степи, хлопчатнике, ореховых и грунтовых водах. Круглова Е. К. «Почвоведение», 1960, № 9, 81—87 (рез. англ.).—Содержание B в светлых, незасоленных сероземах 11—13, в засоленных 22,1 мг%. Окультуривание почв (снижение общего засоления, вынос с урожаями) снижает общее содержание B на глубину до 1 м. Резкой аккумуляции общего B в пахотном горизонте не отмечается. В светлых сероземах преобладают соединения B в

форме алюмоборосиликатов (55—81% от общего B). В пахотном горизонте давноокультуренных почв отмечается увеличение кислоторастворимых соединений B. Воднорастворимый B содержится в светлых сероземах в кол-ве 0,04—0,5 мг% (0,36—3,1% от общего B). Наличие высокое содержание воднорастворимого B во всем почвенному профилю на глубину до 1 м. При окультуривании почв снижается кол-во воднорастворимого B. В давноокультуренных почвах намечается небольшая аккумуляция воднорастворимого B в пахотном горизонте. Оросительные воды канала им. Кирова, берущие начало из р. Сыр-Дарья, содержат B 1,0—1,9 · 10<sup>-5</sup> г/л. Грунтовые воды чаще всего минерализованы, и содержание B в них до 3,1 · 10<sup>-3</sup> г/л. Большое содержание общего и воднорастворимого B в светлых сероземах (особенно засоленных) можно рассматривать в качестве почвенно-провинциальной особенности.

Резюме автора

5Г115. Изучение распределения Cu, Co, Zn и Pb в некоторых почвах горной области Кымыулу-Молдовенеск. Savu I. M., A b a b i V. Contribuții la cunoașterea distribuției Cu, Co, Zn și Pb în unele soluri din regiunea muntoasă Cîmpulung-Moldovenesc. «Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași Chim.», 1959, 10, № 2, 229—246 (рум.; рез. русск., франц.).—Изучено распределение микроэлементов в 48 образцах почв. Пределы содержания и средние значения (в %): почвы, образованные на осадочных породах — Cu 4,25 · 10<sup>-4</sup>—6,008 · 10<sup>-3</sup>, 1,672 · 10<sup>-3</sup>, Co 5,5 · 10<sup>-5</sup>—8,5 · 10<sup>-4</sup>, 3,07 · 10<sup>-4</sup>, Zn 3,5—8,1 · 10<sup>-3</sup>, 5,976 · 10<sup>-3</sup>, Pb 4 · 10<sup>-4</sup>—5,3 · 10<sup>-3</sup>, 1,82 · 10<sup>-3</sup>; почвы, развитые на кристаллич. сланцах — Cu 6,3 · 10<sup>-5</sup>—6,1 · 10<sup>-3</sup>, 1,365 · 10<sup>-3</sup>, Co 5 · 10<sup>-6</sup>—1,99 · 10<sup>-3</sup>, 2,32 · 10<sup>-4</sup>, Zn 2,1—7,4 · 10<sup>-3</sup>, 4,084 · 10<sup>-3</sup>, Pb 6 · 10<sup>-4</sup>—3,2 · 10<sup>-3</sup>, 1,958 · 10<sup>-3</sup>. Отмечено, что распределение микроэлементов связано со значением pH и содержанием органич. в-ва. Недостаточное содержание подвижного Co в почвах, развитых на гнейсах и осадочных породах, обуславливает недостаток этого элемента в растительных и животных организмах.

Р. Хмельницкий

5Г116. Передвижение радиоактивного стронция в почвах. Thornthwaite C. W., Mather J. R., Nakamura J. K. Movement of radiostrontium in soils. «Science», 1960, 131, № 3406, 1015—1019 (англ.).—Предложена математич. ф-ла, выражающая продвижение Sr через различные почвы при промывании их 0,05 н. р-рами CaCl<sub>2</sub> и NaCl, а также водой. Главными факторами, играющими роль в продвижении, являются емкость катнионного обмена почвы, кол-во воды, применяемой для промывания, начальная кон-ция Sr в почвах, хим. состав воды и почвенных р-ров, выделяющая способность р-ров. При применении ф-лы к изучению фактич. распределения Sr в почвах р-на Нью-Йорка выяснены многие затруднения. Т. Попова

5Г117. К изучению состава гумуса болотистых почв. Mureșanu P. L., Vilceanu N., Petrescu C. Contribuții la cunoașterea componentelor humusului din lăcoviști. «Studii și cercetări. Acad. RPR. Baza Timișoara. Științe chim.», 1959, 6, № 1-2, 101—114 (рум.; рез. русск., франц.).—Приводятся данные анализа по содержанию в гумусе гуминовых и фульвокислот, а также N и отношения C/N в разных болотистых почвах.

В. Коншин

5Г118. Донные отложения Охотского моря. Безруков П. Л. «Тр. Ин-та океанол. АН СССР», 1960, 32, 15—95.—Статья посвящена вопросам современного осадкообразования в Охотском море по материалам Комплексной океанографич. экспедиции на экспедиционном судне «Витязь». Рассмотрены условия питания Охотского моря осадочным материалом, классификация, гранулометрич. и хим. состав и распределение современных осадков Охотского моря, особенности распределения обломочного материала, CaCO<sub>3</sub>, аутигенного SiO<sub>2</sub>, органич. в-ва, Fe, Mn, P, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в по-



верхностном слое осадков, распределение мощностей верхнего горизонта донных отложений. В. Коншин 5Г119. Распределение сульфатов в донных отложениях Тихого океана. Волков И. И., Остроумов Э. А. В сб. «Океанол. исследования», № 2, М., АН СССР, 1960, 61—70 (рез. англ.).—В отложениях океана сульфаты находятся в основном в иловой воде и только частично в твердой фазе осадков. В твердую фазу осадков сульфаты попадают с осаждающимся материалом, и основным носителем их являются карбонаты в виде известковых остатков морских организмов, имеющих сульфатную S, очевидно, в виде  $\text{CaSO}_4$ . В процессе диагенеза осадков вследствие выщелачивания содержание сульфатов в твердой фазе постепенно падает. В глубоководии, осадках кол-во сульфатов в твердой фазе весьма невелико; это определяется малым кол-вом попадающего в осадки известкового материала вследствие его растворимости на больших глубинах. В иловых водах S сульфатов находится в подвижном равновесии с сульфатами твердой фазы осадков, и содержание ее подвержено незначительным колебаниям. Некоторое повышение концентрации сульфатов в иловой воде верхних горизонтов карбонатных осадков объясняется выщелачиванием сульфатов из твердой фазы. Величина содержания сульфатов в слое придонной воды в основном совпадает с содержанием их в иловой воде верхнего горизонта осадков. При наличии в осадках процесса восстановления сульфатов величина их общего содержания к низу колонки уменьшается. Из резюме авторов

5Г120. Химический состав грунтовых растворов Норвежского моря. Горшкова Т. И. В сб. «Океанол. исследования», № 2, М., АН СССР, 1960, 113—116 (рез. англ.).—Исследованы грунтовые р-ры отложений, собранных в IX—XI 1958 г. Приводятся данные по влажности, карбонатной  $\text{CO}_2$ , органич. C, pH, щелочности, окисляемости, биогенным элементам. Содержание (в  $\text{мг/л}$ ) P, Si, аммиачного N в грунтовых р-рах коричневых отложений <0,1; 2,9—8,1; 0,6—3,3, в грунтовых р-рах зеленовато-серых и серых отложений 0,140—1,333; 4,5—16,0; 1,3—14,1 соответственно. В. Коншин 5Г121. Сапропелевые озера восточного склона Урала и Зауралья. Ковалев В. Ф. «Тр. Горно-геол. ин-та Уральского фил. АН СССР», 1960, вып. 48, 135—167.—Приводятся краткие описания 17 озер Свердловской, Челябинской и Тюменской областей, а также сведения по хим. составу и запасам сапропелей в них.

З. Балабанова 5Г122. Химия атмосферы. Junge C. E. Chemistry of the atmosphere. «Trans. Amer. Geophys. Union», 1960, 41, № 2, 186—187 (англ.).—Краткий обзор вопросов химии неактивных компонентов атмосферы: круговорот  $\text{CO}_2$ , вариации изотопного состава воды, распределение примесей в дождевой воде над США и S в атмосфере. Указывается, что источник наблюдаемого за последние 50 лет 10%-ного увеличения  $\text{CO}_2$  в атмосфере остается невыясненным. По отношению  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  определена ежегодная скорость образования арктич. и антарктич. льдов вплоть до глубины в несколько сот метров. Библ. 14 назв. И. Задорожный 5Г123. Важное значение дождевых вод в Сайгоне. Richard C. Importance des eaux de pluie à Saigon. «Eau», 1960, 47, № 8, 210—215 (франц.).—Освещены некоторые результаты 10-летнего изучения выпадающих дождевых вод в г. Сайгоне. Годовое кол-во осадков составляет 1674—2428, в среднем 2031 мм. В году наблюдается два сезона — дождливый (с мая по октябрь) и сухой (остальные месяцы). С дождями в почву вносится большое кол-во N, в среднем 11,67 кг/га в год. На режим хим. состава воды р. Сайгон большое влияние оказывают морские и дождевые воды. В течение 6 месяцев в году вода в г. Сайгон обладает соленоватым характером; содержание Cl<sup>-</sup> в разных местах отбора проб составляет 3,65—7,23 г/л. Прослежена

связь между кол-вом выпадающих осадков и уровнем грунтовых вод.

5Г124. Региональные исследования аэрозолей. N. Wirth R. Regionale Aerosoluntersuchungen. «Meteorol. Rundschau», 1960, 13, № 2, 51—54 (нем.).—В ряде городов и курортных мест ФРГ проводились измерения содержания пыли и  $\text{SO}_2$  в воздухе. Содержание пыли варьировало от 0 до 30  $\text{г/м}^2$  в месяц. Содержание S в неиндустриальных городах составляло небольшую долю от ее содержания в промышленных центрах и достигало максимума в зимний отопительный сезон (0,40—2,00  $\text{мг S на } 100 \text{ см}^2$ ) и минимума в августе—сентябре. И. Задорожный 5Г125. Аэрозоли атомной технологии и атмосферная радиоактивность. Hinzpeter M., Becker E. Reifferscheid H. Atomtechnisches Aerosol und atmosphärische Radioaktivität. «Schriften. Bundesministers Atomkernenergie und Wasserwirtschaft. Strahlenschutz», 1959, № 7, 62 S., ill., Kart. (нем.).—Рассматривается влияние атмосферных условий на распространение искусств. радиоактивности, вызываемой аэрозолями, образующимися на атомных заводах.

В. Коншин 5Г126. Результаты систематических измерений радиоактивных выпадений в течение года после прекращения ядерных испытаний. Сантгольдер В. «Атомн. энергия», 1960, 9, № 1, 56.—Приведены результаты систематич. изучения в Чехословакии радиоактивных выпадений. Максим. активность осадков наблюдалась через 2—4 месяца после прекращения испытаний. Наибольшая активность в дожде, собранном 6.IV.1959 г., составила  $10,1 \cdot 10^{-9}$  кюри/л. В осадках в конце октября 1959 г. наблюдалась активность (0,03—0,40)  $\cdot 10^{-9}$  кюри/л. Результаты исследования показали, что в конце 1959 г. кол-во радиоактивных выпадений снизилось на два порядка по сравнению с первыми месяцами 1959 г. и стабилизировалось на величинах порядка 1 мкюри в месяц. А. Моисеев 5Г127. Сравнительное содержание продуктов деления в бериллии-7 в атмосферном воздухе. Anderson W., Bentley R. E., Parker R. P., Crookall J. O., Burton L. K. Comparison of fission product and beryllium-7 concentrations in the atmosphere. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4737, 550—553 (англ.).—В Катоне, графство Суррей (Великобритания), с V.1959 г. проводится γ-спектрометрия проб атмосферной пыли отобранных электростатич. преципитатором. Анализ полученных спектров показал, что в спектре отмечаются 3 основных пика с энергиями 0,515; 0,476 ± 0,005 и 0,43 мэв, обусловленные присутствием в пробах  $\text{Be}^{10}$ ,  $\text{Be}^{17}$  и  $\text{Sh}^{125}$  соответственно. Хим. анализ показал, что  $\text{Sh}^{125}$  содержится в атмосферном воздухе в окисленных частицах, которые не растворяются в конц. и разб. к-тах  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ , в то время как  $\text{Be}^{10}$  и  $\text{Be}^{17}$  делаются химически очень легко. Это свидетельствует о различных механизмах образования этих двух радиоактивных изотопов:  $\text{Sh}^{125}$  — во время испытаний ядерного оружия, а  $\text{Be}^{10}$  — в результате взаимодействия космич. лучей с атомами азота. А. Моисеев 5Г128. Методы графической обработки химических анализов воды в СССР. Негсогов Ф. Г. Metody grafického zpracování chemických analýz v SSSR. «Vodní hospodárstvo», № 6, 245—250 (чешск.).—Излагаются методы графич. изображения состава воды Щукарева, Толстопяна, Сулина, Филатова, Бродского, Овчинникова, а также выражение этого состава ф-дой Курлова. В. Коншин 5Г129. Электропроводность как характеристика физико-химических свойств морских и речных вод и метод определения их солености. Понсов А. Г. «Тр. Гос. океаногр. ин-та», 1960, вып. 49, 189—197.—При исследовании морских устьев рек методом электропроводности может быть применен и использован как приближенный метод определения солености разнород-

вод при проводимости метод да-ности с с. короткий идентич положен-заморье. теких оп

5Г130. мес. К ин-та, 1 показано на разли-цессы ди-близости вертикаль-нышения заия хо-шенности бие. Ав-окраинн-ческого Ч-налове Чу-5Г131. и щелоч-арктичес-А. А. «Т-125—158. Н+; проп-Арктики. щие про-удаления по изме-ти ее сл-шается. явные влиянию лочности стных во-неконстек-ского мо-рактериз-и уд. ш-чения у-характер-располож-на рассм-с погран-ной мет-величина-щих их-ления а-щелочно-могатель-5Г132. ществ па-сти. Ве-«Гидрох-творень-для эвтр-крыт ль-лодалься-то в вол-том вод-лось в ре-масса во-лее. В а-творень-быть об-фтопла-

и уровень  
Т. Попова  
зола, Ней-  
«Meteorol»  
В ряде го-  
измерения  
канье пыла  
ражение S  
ольшую до-  
нтрах и до-  
ный сезон  
в августе  
додорожных  
и атмосферы  
eckner F.  
Aerosol und  
Bundesminis-  
a. Strahlen-  
—Рассма-  
распростре-  
аемой аэро-  
ах.  
В. Коншин  
мерений ре-  
есе прекре-  
льзер В.  
ены резуль-  
ии радиоак-  
осадков на-  
щения ише-  
собранных  
В осадках  
ность (0,08-  
ния показ-  
ных вышес-  
ую с перны-  
сь на веде-  
А. Мосеев  
дуктов де-  
Anderson  
okall, O.  
duct and be-  
ere. «Natura-  
l».—В Са-  
с V.1959  
ерной шим-  
ом. Анали-  
ре отмечал-  
476 ± 0,005  
пробах Pb  
показал, что  
в оплавлен-  
конц. и рай-  
как Be<sup>2+</sup> за-  
детельству-  
двух ре-  
испытани-  
имодейств  
А. Мосеев  
химическо-  
dy graficko-  
odni hospoda-  
методы про-  
а, Толстик-  
икова, а ти-  
ва.  
В. Коншин  
еристика ф-  
ых вод в м-  
А. Г. «Тр. По-  
—При исслед-  
электропров-  
рад как про-  
разнороди-

вод при сравнении их электропроводности с электропроводностью морской воды известной солености. Этот метод дает возможность производить измерения солености одного судна во многих точках в сравнительно короткий отрезок времени, а также определять градиенты плотности и солености вод по глубине и расположению области раздела вод на приустьевом заморье. В разработке и изготовлении приборов для таких определений встречается ряд трудностей.

По резюме автора  
5Г130. Кислород как показатель динамики водных масс. Казеева Е. В. «Тр. Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та», 1960, 218, 65—109.—На примере Карского моря показано, что распределение  $O_2$  в различных частях и на различных глубинах указывает на различные процессы динамики вод. масс являющиеся следствием близости крошки льдов, распространения речных вод, вертикальной циркуляции (зимой возникает при понижении солености во время льдообразования), сползания хорошо аэрированных вод с подводных возвышенностей, горизонтального перемещения вод на глубине. Анализ наблюдений над  $O_2$  в атлант. водах окраинных арктич. морей и центральной части Арктического бассейна не подтверждает вывода Г. Е. Рагманова о наличии вод атлант. происхождения в сев. части Чукотского моря.

В. Коншин  
5Г131. Основные черты распределения кислорода и щелочности в воде атлантического происхождения арктических морей. Гурьянова А. П., Мусина А. А. «Тр. Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та», 1960, 218, 125—158.—Наблюдения над щелочностью и конц-ией  $H^+$ , производившиеся в 1948 г. в морях зап. района Арктики, подтвердили, что атлант. воды, занимающие промежуточные слои арктич. морей, по мере удаления от места опускания их на глубину постепенно изменяют свои хим. характеристики. В результате этих изменений уд. щелочность атлант. воды на пути ее следования в арктич. моря постепенно повышается. Относительно свежие атлант. воды, обнаруженные в Баренцевом море в районе, подверженном влиянию Нордкапского течения, по величинам уд. щелочности (667—672) почти не отличаются от поверхностных вод Атлантического океана. Воды атлант. происхождения, заполняющие промежуточные слои Карского моря на глубине от 100—150 до 300—400 м, характеризуются повышенными (до 675—676) величинами уд. щелочности. Примерно такого же порядка значения уд. щелочности и несколько превышающие их характеризуют атлант. прослойку моря Лаптевых, расположенную на гл. 200—800 м. В пределах каждого из рассмотренных морей атлант. воды, смешиваясь с пограничными вод. массами, подвергаются заметной метаморфизации. В результате разницы между величинами уд. щелочности атлант. вод и окружающих их смешанных постепенно исчезает. Для обнаружения атлант. воды в арктич. морях величины уд. щелочности могут быть использованы лишь как вспомогательные показатели.

Резюме авторов  
5Г132. Режим растворенных газов и биогенных веществ на примере одного из прудов Ростовской области. Веселовский Н. В., Гончарова И. А. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 43—64.—Режим растворенных в воде пруда газов является характерным для эвтрофных водоемов. Зимой, когда пруд был покрыт льдом, и также летом в штилевую погоду наблюдалась значительная убыль по глубине растворенного в воде  $O_2$  и позарастание содержания  $CO_2$ . В открытом водоеме содержание этих в-в легко выравнивалось в результате ветрового перемешивания. Основная масса воды пруда содержала  $O_2$  в кол-ве 4 мг/л и более. В зимнее время имело место пересыщение растворенным  $O_2$  верхнего слоя воды пруда, что может быть объяснено жизнедеятельностью некоторых форм фитопланктона в подледных условиях. На протяже-

нии большей части года вода пруда являлась пересыщенной по отношению к  $CaCO_3$ . Пруд богат органич. в-вом. Биогенные элементы приносились в пруд водой поверхностного стока с водосборной площади пруда. Большая часть N и P находилась в виде органич. соединений. Изменение содержания различных форм N и P связано, по-видимому, с периодами развития фитопланктона.

Резюме авторов  
5Г133. Соотношение между соленостью и хлорностью в воде арктических морей. Мусина А. А., Авдеевич О. А. «Тр. Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та», 1960, 218, 110—124.—Из сопоставления экспериментально найденных величин солености в пробах воды из различных районов арктич. морей (Карского, Лаптевых, Восточно-Сибирского, Чукотского) с соленостью, вычисленной по ф-ле  $S\text{‰} = 0,03 + 1,805 Cl\text{‰}$ , сделан вывод, что указанная ф-ла вполне применима к водам арктич. морей в диапазоне солености 4—35‰.

Из резюме авторов  
5Г134. О величине pH начала осадкообразования в процессах осаждения марганца при растворении его солей. Казеева Т. В., Цефт А. Л. «Тр. Вост.-Сиб. фил. Сиб. отд. АН СССР», 1960, вып. 25, 43—51.—Изучены процессы осаждения основных солей из р-ров сульфата, нитрата и хлорида Mn. Найденно, что в процессах гидратообразования понижение конц-ий р-ра сопровождается повышением значения величины pH начала осаждения. Определены коэф. активности р-ров вышеуказанных солей Mn в широком диапазоне конц-ий и простейшие составы осадков с вычислением их растворимости.

З. Балабанова  
5Г135. Влияние ионов натрия и кальция на миграцию бора в подземных рассолах. Самойлов О. Я., Соколов Д. С. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 66, 1428—1431.—В подземных рассолах конц-ия частиц рассеянных элементов меняется от участка к участку обратно пропорционально изменению среднего числа активированных скачков (трапсляционного движения) этих частиц. Ионы рассеянных элементов (в том числе и B) должны концентрироваться в рассолах высокой минерализации. При появлении в рассолах Ca конц-ия B должна уменьшаться, так как происходит высаливание.

М. Яншина  
5Г136. Химические исследования горячих источников Японии. 57. Геохимическое изучение галлия в горячих источниках. Uzumasa Yasumitsu, Nasa Toshiko. «Nihon Kagaku Zasshi, Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 732—736, A52 (японск.; рез. англ.).—Содержание Ga определялось флуориметрически в 98 горячих источниках на Хоккайдо и в префектуре Аомори. Оно равнялось 0,11—72, в среднем 2,5 мкг/л. Кислые воды содержат в общем больше Ga, чем нейтральные и щелочные. Между содержанием Ga и сухим остатком, а также главнейшими компонентами солевого состава нет определенной зависимости, хотя с повышением кол-ва сухого остатка относительная конц-ия Ga повышается. Отношение Ga: сухой остаток равно 0,2—121 · 10<sup>-7</sup>, отношение Ga: Al 0,1—10 · 10<sup>-4</sup>; последнее отношение близко к таковому в изверженных породах. Содержание Ga в карбонатных отложениях источников 1—5 · 10<sup>-5</sup>. Сообщение 55 см. РЖХим, 1961, № 2, 2Г114.

По резюме авторов  
5Г137. Длительность пребывания растворенных фосфатов в природных водах. Romero Lawrenсe R. Residence time of dissolved phosphate in natural waters. «Science», 1960, 131, № 3415, 1731—1732 (англ.).—Опыты производились в лаборатории с помощью  $P^{32}O_4$ . Длительность пребывания растворенного  $PO_4$  в природных водах колеблется в пределах 0,05—200 час. Краткость пребывания указывает на истощение запасов  $PO_4$  или на активно протекающий биогенч. обмен. Скорость круговорота  $PO_4$  равна 0,1—1,0 мг P на 1 м<sup>3</sup> в 1 час, независимо от конц-ий  $PO_4$ , но в

биологически активных системах она увеличивается до 1,0—2,0 мг Р. В поддержании высокой продуктивности водоемов скорость круговорота  $PO_4$  может иметь большее значение, чем концентрация  $PO_4$ . В. Коншин

5Г138. Аккумуляция соединений фосфора и азота Цимлянским водохранилищем за 1954—1957 гг. и изменение их стока в створе гидроузла. Фесенко Н. Г., Рогожкин В. И. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 10—31.—Создание Цимлянского водохранилища привело к глубоким изменениям режима биогенных в-в не только в самом водохранилище, но и в нижнем течении р. Дон. Колич. изменения величин годового стока биогенных в-в в створе гидроузла находятся в тесной связи с балансом воды, гидрометеорологич. и другими условиями, действующими на Цимлянском водохранилище в течение каждого года. Сокращение стока биогенных в-в в створе гидроузла за период IV. 1954 г.—XI. 1957 г. составило для N валового 13%, P валового 35%. Сокращение стока взвешенных в-в в створе гидроузла за период IV. 1956 г.—XI. 1957 г. составило 97%. Цимлянский водохранилище вызвало внутригодовое перераспределение стока соединений P и N.

5Г139. О выносе биогенных элементов и органического вещества р. Дон в Азовское море после зарегулирования ее стока. Дацко В. Г., Гусейнов М. М. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 96—105.—Весенний период и первая половина лета 1957 г. в ряде случаев существенно отличаются от того же периода 1956 г. по содержанию биогенных элементов и органич. в-ва в водах нижнего течения р. Дон, что можно объяснить различием гидрометеорологич. условий в эти годы. В 1956—1957 гг. отмечено значительно более равномерное распределение выноса биогенных элементов в Азовское море по сезонам года, чем это имело место в период до зарегулирования стока р. Дон. Вынос биогенных элементов уменьшился в новых условиях по сравнению с периодом до зарегулирования, а также произошло перераспределение отдельных форм элементов в биогенном стоке; то и другое можно объяснить как жизнедеятельностью водорослей в Цимлянском водохранилище и другими процессами, в том числе и осажждением взвешенных форм биогенных элементов в грунт водохранилища, так и возросшим влиянием стока р. Сев. Донец, особенно в паводковый период.

5Г140. Опыты по денитрификации и доступности кислорода в воде и иле. Jannasch Holger W. Versuche über Denitrifikation und die Verfügbarkeit des Sauerstoffes in Wasser und Schlamm. «Arch. Hydrobiol.», 1960, 56, № 4, 355—369 (нем.; рез. англ.).—Торможение денитрификации мол.  $O_2$  использовалось как индикатор доступности  $O_2$  для денитрифицирующих бактерий. Масс-спектрометрически установлено, что образование  $N_2$  и  $N_2O$  бактерией *Pseudomonas stutzeri* происходит в воде в аэробных условиях, только если имеется взвешенное в-во. Указано, что в результате микробиологич. деятельности образуются анаэробные микророзы. Следовательно, при наличии сестона растворенный  $O_2$  не доступен денитрифицирующим бактериям в тех концентрациях, какие определяются хим. анализом. Перемешивание повышает потребление  $O_2$ , но одновременно замедляет денитрификацию. Истинной аэробной денитрификации не обнаружено.

5Г141. Изменение содержания органического вещества в пробах речных вод при их длительном хранении. Дышко Т. В., Крылова Л. П. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 198—211.—Убыль органич. С в натуральных летне-осенних пробах воды за 6 месяцев составляла 0,1—1,7, в среднем 1,0 мг/л или ~20% от исходного содержания органич. С. В натуральных весенне-паводковых пробах за срок ~3 месяца убыль органич. С в воде составляла 0,2—6,9, в среднем

~2,5 мг/л или ~20% от исходного содержания органич. С (в воде и во взвеси). При исследовании изменения содержания органич. N за время хранения не всегда наблюдалось схождение кол-ва суммарного N (органич. + минер.) в начале опыта и после хранения; в этих случаях оно было несколько меньше. В тех опытах, где такое схождение имелось, убыль органич. N составляла в среднем ~30%. При минерализации органич. в-ва в природных речных водах азотсодержащая часть его, по-видимому, используется более энергично, чем углеродсодержащая. БПК при комнатной т-ре, вычисленное по убыли С в летне-осенних пробах за 6-месячный срок хранения, не превышало 5 мг/л, что составляет ~50% от полного насыщения воды  $O_2$  при 20°. В весенне-паводковых пробах БПК за 3-месячный срок хранения превышало 5 мг/л и в ряде проб превышало величину полного насыщения воды  $O_2$ .

5Г142. О кислородном режиме и содержании органического вещества и биогенных элементов в воде Азовского моря после зарегулирования стока Дона. Семенов А. Д., Дацко В. Г. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 106—114.—Наблюдения, проведенные в 1955—1957 гг., и сопоставление полученных результатов с данными предыдущих лет дают основание полагать, что после зарегулирования стока Дона в химии Азовского моря произошли заметные изменения, выразившиеся, в частности, в уменьшении содержания органич. в-ва и некоторых форм биогенных элементов. Наиболее резко снизилось содержание аммонийного N. Кислородный режим после резкого изменения его в 1954 г. в последующие годы начал приобретать облик, характерный для периода до зарегулирования. Судя по суточному изменению содержания  $O_2$  и по величинам  $\Delta O_2$  (макс.), аналогичный характер носили изменения интенсивности процессов продуцирования органич. в-ва фитопланктоном: после снижения интенсивности этих процессов в 1954 г. наблюдалось постепенное увеличение ее в 1955—1957 гг. Данные наблюдений показывают также, что гидрохим. режим Азовского моря, в частности режим органич. в-ва и биогенных элементов, в настоящее время не может считаться установившимся.

5Г143. О содержании растворенного органического вещества в водах Белого моря. Дацко В. Г., Максимов М. П. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 115—121.—Для получения данных о кол-ве и распределении органич. в-ва в Белом море и для приближенного суждения о его качестве. составе летом 1956 г. произведены исследования иррегулярно в центральной части моря. По полученным данным нейтр. окисляемость равна 1,2—2,8, в среднем 1,5—2,0 мг  $O_2$ /л; для слоев 0—25 м характерны величины в среднем ~2, для более глубоких слоев ~1,5 мг  $O_2$ /л. Содержание органич. С 2,3—4,3 мг/л; в верхних горизонтах ~3,5, на гл. 200 и 300 м < 3 мг/л. Содержание органич. N 0,28—0,80, обычно 0,30—0,40 мг N/л. Весьма значительны колебания в содержании органич. P: крайние величины 0,001—0,031, средние 0,007—0,020 мг P/л. Резко уменьшается его содержание с глубиной: в слое 0—40 м 0,020, на гл. 100 м 0,007 мг P/л. Соотношение между величинами органич. С и O нейтр. окисляемости, как и ряд других признаков, дают основание считать, что на формирование состава растворенного органич. в-ва в море большое влияние оказывает сброс его речными водами.

5Г144. Исследование витамина  $B_{12}$  в природных водах. V. Kashiwada Ken-ichi, Kakimoto Daichi, Kanazawa Akio, Kuroki Toshiro, Nozawa Koji. Распределение витамина  $B_{12}$  в море Икада и реке Кокуки. VI. Kashiwada Ken-ichi, Kakimoto Daichi, Kanazawa Akio. Изменение в содержании витамина  $B_{12}$  в воде. «Nihon suisan gakkai shi», Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1959, 25

№ 10-12, 6 (англ.).—Витамин В<sub>12</sub> в горизонте августа 1959 г. было 0,1, палось от VI. Выд. месте вед. которое с уменьшае-мому, дей-них (0—5) меняется в воде из-лишь 1 д. менее по-та на со-ставлен в-ных мет-то в пло-тамина В. верхности почти не (1959). № 5Г145.

ной и реч. Radioakti-Эnergie». Исследов-ление в ной воде дождевой в обра-щими от Сахаре 1 5Г146.

Joseph J. «Disposal Atomic E (англ.); р-цесс по-ностью 5Г147.

острова Boddeng Univ., L № 2, 17, суждает исследов-свай с вертикал.

5Г148. ском фи- mas w Kiefer F 16, № 1 водилис-предста-отноше-

5Г149. фило-чи в 1 Observa fizico-ch- drezput 19, № 2 ния про-ция гл.



№ 10-12, 652—657; 1960, 26, № 3, 321—325 (японск.; рез. англ.).—В оз. Икада в мае 1958 г. содержание витамина В<sub>12</sub> было < 1 мкг/л без существенных различий в горизонтальном и вертикальном распределении; в августе 1958 г. содержание его увеличилось более чем вдвое, причем оно коррелировало с кол-вом растворенного О<sub>2</sub>. В р. Кокуки содержание витамина В<sub>12</sub> весной было 0,1, осенью 0,4—4,5 мкг/л; содержание его уменьшалось от утра к вечеру.

VI. Выдерживание проб воды в сосудах в темном месте ведет к увеличению содержания витамина В<sub>12</sub>, которое за 2—3 дня достигает максимума, после чего уменьшается; причиной изменений является, по-видимому, деятельность бактерий. В пробах воды из верхних (0—50 м) слоев оз. Икада в тех же условиях изменяется содержание витамина В<sub>12</sub> первые 7 дней, а в воде из нижних (> 50 м) слоев оно увеличивается лишь 1 день, после чего уменьшается до более или менее постоянного значения. Влияние солнечного света на содержание витамина В<sub>12</sub> определялось погружением на разные глубины проб воды в полиэтиленовых мешочках на срок 10 час.; при этом наблюдалось, что в поверхностных (0—20 м) слоях содержание витамина В<sub>12</sub> понижалось очень сильно (до 80% на поверхности), в то время как ниже 30 м понижения почти не наблюдалось. Сообщение IV см. РЖХимБх, 1959, № 3, 2268.

5Г145. Искусственная радиоактивность в родниковой и речной воде. May R., Schneider A. Künstliche Radioaktivität in Quell- und Flußwasser. «Atomkern-Energie», 1960, 5, № 9, 333—335 (нем.; рез. англ.).—Исследование γ-спектров образцов воды показало наличие в родниковой воде производных Co<sup>114</sup>, а в речной воде радиоактивных продуктов, встречающихся в дождевой воде, в том числе J<sup>131</sup>. Изотопы, найденные в образцах, являются продуктами распада, происшедшего от испытания ядерного оружия в Французской Сахаре 13.II 1960 г.

5Г146. О процессах перемешивания в море. Joseph Joachim. On mixing processes in the sea. «Disposal Radioact. Wastes». Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 71—91. Discuss., 139—148 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Исследуются процессы перемешивания в море в связи с возможностью удаления в море радиоактивных отходов.

5Г147. Гидрография вод Бодена к югу от полуострова Дарца. Hupfer Peter. Zur Hydrographie der Boddengewässer südlich des Darß. Wiss. Z. Karl-Marx-Universität, Leipzig. Math.-naturwiss. Reihe, 1959—1960, 9, № 2, 175—186 (нем.; рез. русск., англ., франц.).—Обсуждается зависимость солености от течений в малоисследованных водах Бодена (Балтийское море) в связи с атмосферными условиями. Кратко рассмотрено вертикальное распределение гидрографич. элементов.

5Г148. Соленость, температура и сестон в Кильском фиорде в 1956—1957 гг. Viswanathan Ramaswami. Salzgehalt, Temperatur und Seston in der Kieler Förde 1956 und 1957. «Kieler Meeresforsch.», 1960, 16, № 1, 48—56 (нем.; рез. англ.).—Наблюдения проводились с VI.1956 г. до I.1958 г. Полученные данные представлены в виде изолиет. Установлено обратное отношение между соленостью и содержанием сестона.

5Г149. Наблюдения над сезонными колебаниями физико-химических условий в Черном море у Констанцы в 1959 году. Şerpoianu Gh., Chirila V. Observații asupra variațiilor sezoniere ale condițiilor fizico-chimice în cursul anului 1959 în zona marină din dreptul Constanței. «Bul. Inst. cercetări piscicole», 1960, 19, № 2, 7—21 (рум.; рез. русск., франц.).—Исследования проводились в II, V, VII и XI месяцах на станции гл. 50 м в расстоянии 55 км от берега (в VII—до

конца континентальной платформы). Установлено, что большие колебания исследованных показателей, наблюдаемые в наибольшей степени в поверхностных слоях до гл. 25 м, обусловлены водами Дуная, а также сезонными климатич. особенностями. Соленость колеблется на поверхности между 10,79—17,9‰, на гл. 50 м между 18,19—18,31‰. Содержание фосфатов вплоть до гл. 50 м незначительно, в течение лета оно понижается до следов; наблюдавшийся максимум равен 34,95 мг Р/м<sup>3</sup>. Нитратов до гл. 10 м было больше, чем фосфатов; наблюдавшийся максимум равен 115 мг N/м<sup>3</sup>. На гл. 25 и 50 м нитраты в большинстве случаев отсутствовали. Дунайские воды, богатые нитратами, повышают содержание этого соединения в поверхностных водах.

По резюме авторов  
5Г150. Гидрохимическая характеристика Арктического бассейна. Мусина А. А. «Тр. Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та», 1960, 218, 5—64.—Гидрохимические исследования в центральной части Арктического бассейна показали, что хим. режим вод. масс приатлант. (ПА) и притихоокеанской (ПТ) котловин существенно различен. Вертикальное распределение основных биогеохим. показателей, аналогично данным т-ры воды и солености, позволяет выделить следующие подные массы: 1) поверхностные арктические (до гл. 250 м), 2) промежуточные, 3) атлантические (от 200—250 м в ПА и от 300 м в ПТ районе и 4) глубинные (от 750 м). Поверхностные арктич. воды, охваченные вертикальной циркуляцией, отличаются от нижних слоев повышенным содержанием О<sub>2</sub>, повышенными величинами уд. щелочности и пониженным содержанием питательных солей; содержание О<sub>2</sub> в более осолоненных водах ПА района не превышает 96—98% насыщения, в ПТ районе равняется 100—104% насыщения; по уд. щелочности поверхностные воды ПА района характеризуются пониженными значениями, которые увеличиваются по мере продвижения на восток; распределение питательных солей в поверхностных водах связано с распределением О<sub>2</sub>: содержание NO<sub>3</sub> в ПТ и ПА районах соответственно 0—40 и 30—75 мг N/м<sup>3</sup>. В промежуточных водах ПА района с увеличением глубины понижается содержание О<sub>2</sub> (без образования минимума на гл. ~100 м), pH и уд. щелочность при равномерном распределении питательных солей; в промежуточных водах ПТ на гл. 100—200 м появляется резко выраженный минимум содержания О<sub>2</sub>, сопровождаемый пониженными значениями pH и максим. содержанием питательных солей. Атлант. воды отличаются от окружающих вод несколько повышенным содержанием О<sub>2</sub> и слегка пониженными величинами уд. щелочности; содержание О<sub>2</sub> 84—87 и 82—84% насыщения, pH 7,98—8,04 и 7,92—7,95 в ПА и ПТ районах соответственно. Характерной особенностью гидрохим. режима глубинных вод является относительно высокое содержание О<sub>2</sub> во всей толще (77 и 81% насыщения в ПА и ПТ р-нах). В. Коншин

5Г151. Прямая регистрация температуры и солености в антарктическом секторе Тихого океана. Хунджуа Г. Г. «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроф.», 1960, № 4, 47—51.—С помощью описанного в статье батитермогидрографа (прибор для непрерывной и одновременной регистрации глубины погружения прибора, т-ры и электропроводности, по которой определяется соленость) проведены наблюдения на 18 гидрологич. станциях во время III рейса дизель-электрохода «Обь» в антарктич. водах Тихого океана в 1958 г. Приведены записи флуктуаций электропроводности в поверхностном слое океана. Построена автокорреляционная функция указанных флуктуаций и найдены интегральные масштабы неоднородностей поля солености.

По резюме автора  
5Г152. Некоторые данные о гидрохимическом режиме вновь залитых водоемов Воронежской области. Розингер И. М. «Гидрохим. материалы», 1960, 30,

84—95.—Изучен гидрохим. режим 21 вновь залитого водоема в сев.-вост. и сев.-зап. частях Воронежской области. Хим. состав воды исследованных прудов мало изменяется во времени. Минерализация воды колеблется в экстремных величинах от 145 мг/л весной до 700 мг/л в подледный период. Все воды относятся к гидрокарбонатному классу с преобладающим индексом  $\text{CaNa}$ . Среди анионов на первом месте (в мг/л) стоит  $\text{HCO}_3^-$  (99—634), затем  $\text{SO}_4$  (3,6—100) и  $\text{Cl}$  (0,96—22,6). Из катионов ведущим (в мг/л) является  $\text{Ca}$  (18,8—121,4), за ним следует  $\text{Na}$  (1,7—106), а в ряде случаев  $\text{Mg}$  (2,9—50,2). В некоторых пробах  $\text{Na}$  занимает доминирующее место, что указывает на появление соды. Имеется линейная зависимость между суммой ионов и содержанием отдельных ионов. Даны расчетные ф-лы, связывающие сумму ионов с содержанием  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Резюме автора

5Г153. Современное состояние классификации минеральных озер по химическому составу их рапы. Эпштейн В. В. «Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР», 1960, вып. 48, 123—134.—Проследив историю создания классификационных схем, можно отметить, что исследователи пришли к генетич. 6-членной схеме классификации минер. озер по хим. составу их рапы. Требованиям универсальной классификации, охватывающей все возможные сочетания основных 6 ионов с учетом преобладающих компонентов, лучше всего удовлетворяет исправленная схема классификации О. А. Алекина с добавлением классов карбонатности Н. М. Страхова. Резюме автора

5Г154. О водах грязевулканических озер Челекена. Кравчицкий С. Я. «Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н.», 1960, № 3, 113—115.—Воды озер Челекена по минерализации ( $< 4^\circ \text{Be}$ ) и хим. составу (гидрокарбонатно-натриевые) резко отличаются от окружающих минерализованных (до  $22^\circ \text{Be}$ ) подземных нефтяных вод красноцвета хлор-кальциево-натриевого состава. Столь резкие отличия позволяют рассматривать воды озер как глубинные, пришедшие в верхнюю часть красноцвета. М. Яншина

5Г155. Карта ионного стока рек территории СССР. Брагинский Л. В. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 3—9.—Величина показателя ионного стока колеблется для территории СССР в весьма широких пределах до  $250 \text{ т/км}^2$  в год. Высокие показатели ионного стока ( $> 50 \text{ т/км}^2$  в год) связаны с интенсивно идущими процессами хим. эрозии в бассейнах рек. В равнинной части страны они приурочены к бассейнам рек, характеризующимся специфичным геологич. строением (напр., р. Казанка, Пьяна и др.). Большие размеры хим. эрозии в горных районах обусловлены главным образом значительной увлажненностью климата и сильной изрезанностью рельефа, создающей благоприятные условия для дренирования дислоцированно залегающих пород в бассейнах рек. Низкие показатели ионного стока (до  $10 \text{ т/км}^2$  в год) характерны для сев. областей с замедленно идущими процессами хим. эрозии, а также для южн. засушливых областей, где из-за ничтожной величины воды стока продукты эрозии накапливаются в бассейнах рек и не выносятся. Распределение показателей ионного стока по территории СССР находится в зависимости от совокупности физ.-географич. условий, определяющих величины модулей стока и минерализацию воды рек. Область повышенных показателей на Европейской территории СССР вытянута с северо-востока на юго-запад, а на Азиатской территории приурочена главным образом к Восточно-Сибирской платформе. Резюме автора

5Г156. Гидрохимические особенности реки Саксагань. Натаров В. Д. «Бюл. научно-техн. информ. Н.-п. горно-рудн. ин-та», 1959, № 5, 94—99.—Река Саксагань по химизму вод делится на два участка: верхний с пресными гидрокарбонатными водами, форми-

рующимися в природных условиях; нижний, характеризующийся соленоватыми хлоридно-сульфатными водами, что обусловлено сбросом в реку шахтных вод. З. Балабанова

5Г157. Некоторые особенности гидрохимического режима рек верхнего течения Муксу (по материалам Памирской экспедиции на ледник Федченко в 1957—1958 гг.). Конкина Н. Г., Макарова В. А. В сб. «Международ. геофиз. год. Л., Ленингр. ун-т», 1960, 197—210.—Реки левой составляющей верхней части течения Муксу при почти исключительном снего-ледовом питании имеют мягкую воду малой минерализации с индексом  $\text{Ca}_{II}$ . Воды правой составляющей верхнего течения Муксу при наличии подземного питания относятся к умеренно жестким, среднеминерализованным, с индексом  $\text{Ca}_{III}$ . Химизм Муксу близок к химизму рек правой составляющей. З. Балабанова

5Г158. Гидрохимическая характеристика р. Ингоды. Зильберштейн К. А. «Тр. 2-го Совещания по подзем. водам и инж. геол. Вост. Сибири». Вып. 3. Иркутск, 1959, 34—44.—Минерализация воды (средние величины) р. Ингоды в течение года изменяется от 180 при миним. расходе воды до  $47 \text{ мг/л}$  в период весеннего половодья и дождевых паводков с абс. минимумом  $25 \text{ мг/л}$ . Согласно данным среднего многолетнего ионного состава, воды р. Ингоды относятся к гидрокарбонатно-кальциевым, имеют pH близкий к нейтральному, кол-во  $\text{Fe} < 1 \text{ мг/л}$  и благоприятный газовый режим в течение всего года. Сток растворенных в-в реки примерно равен стоку взвешенных наносов. З. Балабанова

5Г159. Качество поверхностных вод Соединенных Штатов Америки. 1956. Часть 5—6. Бассейны Гудзона и залива и верхней части р. Миссисипи и бассейны р. Миссури. Love S. K. Quality of surface waters of the United States 1956. Parts 5—6. Hudson bay and Upper Mississippi river basins, and Missouri river basin. «Geol. Surv. Water-Supply Papers», 1960, № 1451, X, 349 pp. (англ.).—Части 1—4 за 1956 г. см. РЖХим, 1960, № 20, 80670.

5Г160. Количество и качество поверхностных вод Аляски в 1958 году. Eds. Wells J. V. B., Love S. K. Quantity and quality of surface waters of Alaska, 1958. «Geol. Surv. Water-Supply Papers», 1960, № 1570, VI, 120 pp. (англ.).—Обобщение за 1957 г. см. РЖХим, 1960, № 17, 69042.

5Г161. О формировании химического состава подземных вод Восточной Сибири и очерченных задачах их изучения. Зайцев И. К. «Тр. 2-го совещания по подзем. водам и инж. геол. Вост. Сибири, 1958. Вып. 1». Иркутск, 1959, 33—43.—В Восточной Сибири зона пресных вод колеблется до глубины 100—1000 м в зависимости от гидрогеологич. условий. Ниже этой зоны распространены минер. воды, в предгорных областях главным образом углекислые и метановые, иногда радоновые, на платформе — рассолы; термальные воды связаны с большими глубинами. Предстоит выяснить водообильность тех или иных вод, запасы и распространение их в зависимости от физ.-географич. и гидрогеологич. условий. М. Яншина

5Г162. Изменение химического состава грунтовых вод в связи с созданием Цимлянского водохранилища. Гордашевский П. Ф. «Гидротехн. стр.-ов», 1960, № 9, 33—35.—Процесс отжатия водами Цимлянского водохранилища букачских междупластовых вод через промывы в верхнем водоупоре нижнего бьефа плотины сопровождается повышением общей минерализации отжимаемых вод. Минерализация воды повышается не только благодаря увеличению конц-ии ионов  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$ , но в значительной мере и за счет  $\text{SO}_4^{2-}$ ; при этом конц-ия последнего может представлять опасность для бетонных сооружений. Резюме автора

5Г163. районаж 2-го сов. Сибири, лены 3 подземн. > 1500 м. пом. Mg — Na движени (высота карбона ствуют чем в 1- нания в вод погл. Ca; скор. 5Г164. вод мазе неие m Przgl. anga, р. суким о подземн. коэф. д.

5Г165. де рек в Бу-Рив Geology Rivers v Angus, 1960, № 5Г166. ней част Хори, М. ченных der E. F. A. Ge Little B with spe lands. K. «Geol. S. 233 pp. 5Г167. Посох 122—125 нерализа сменил гидрока. Он, вер створим минерал. метриче. ые вод магнети. лает геол. судит о являютс. где иск хлоридн. ражают щайшей 5Г168. Ланш и 126—137. кол-вом часть в. щийной ванских ются сл. зание с. с радио. ской зон.

5Г163. Гидрогеологическая зональность в горных районах Восточной Сибири. Степанов В. М. «Тр. 2-го совещания по подзем. водам и ниж. геол. Вост. Сибири, 1958. Вып. 1». Иркутск, 1959, 71—84. — Выделены 3 гидрогеол. зоны: 1) зона ультрапресных подземных вод высокогорных р-нов на высотах > 1500 м; минерализация (М) вод < 60 мг/л, в основном ~ 20 мг/л, состав  $\text{HCO}_3^-$  — Mg, иногда  $\text{HCO}_3^-$  — Mg — Na-тип; скорость движения вод велика и путь движения их короток; 2) зона среднегорных районов (высота 800—1500 м), М вод до 100 мг/л, тип гидрокарбонатный, с пестрым катионным составом (присутствуют Mg, Na, Ca), скорость движения вод меньше, чем в 1-й зоне; 3) зона трещинных вод коры выветривания в предгорных р-нах с М до 500 мг/л. В составе вод появляются сульфаты, из катионов преобладает Ca; скорость небольшая.

М. Яншина  
5Г164. О генезисе минерализации артезианских вод мазовецкой мулды. Olendzki Witold. O genezie mineralizacji wód artezjskich niecki mazowieckiej. «Przegł. geol.», 1960, 8, № 7, 355—360 (польск.; рез. англ., русск.). — На основании отношения между Cl<sup>-</sup> и сухим остатком в зависимости от глубины залегания подземных вод, а также по изменениям в них Cl/Br коэф. делаются заключения о генезисе этих вод.

Т. Левин  
5Г165. Геология и подземные воды на водоразделе рек Платт и Репаблкан и в бассейне реки Литл-Блю-Ривер выше Ангуса, Небраска. Johnson C. R. Geology and ground water in the Platte — Republican Rivers watershed and the Little Blue River basin above Angus, Nebraska. «Geol. Surv. Water-Supply Paper», 1960, № 1489, IV, 142 pp., ill., maps (англ.)

5Г166. Геология и ресурсы подземных вод в нижней части долины реки Литл-Бигхорн в графстве Бич-Хорн, Монтана, особенно в связи с осушением заболоченных местностей. Химический состав воды. Moulder E. A., Klug M. F., Morris D. A., Swenson F. A. Geology and ground-water resources of the lower Little Bighorn River valley Big Horn County, Montana, with special reference to the drainage of waterlogged lands. Krieger R. A. Chemical quality of the water. «Geol. Surv. Water-Supply Paper», 1960, № 1487, VIII, 223 pp., ill., maps (англ.)

5Г167. О хлоридных водах низкой минерализации. Песохов Е. В. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 122—125. — Хлоридные воды умеренной и низкой минерализации формируются чаще всего в результате смешения хлоридных высокоминерализованных вод с гидрокарбонатными водами малой минерализации. Они, вероятно, также могут образоваться в труднорастворимых породах, включающих хлорсодержащие минералы. Ионы Cl освобождаются из этих пород при выветривании. По катионному составу характеризующиеся воды могут быть натриевыми, кальциевыми и магниевыми. Изучение подобного типа вод представляет геохим. интерес, так как они дают возможность судить о составе глубоких вод и в отдельных случаях являются поисковыми признаками на рассолы. Там, где исключается вероятность процессов смешения, хлоридные слабоминерализованные воды, очевидно, отражают своеобразный минералогич. состав водонесущей толщи.

Резюме автора  
5Г168. Сульфатные воды Северной Буковины. Ланцши Ф. В. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 126—137. — Северная Буковина располагает большим количеством источников с сульфатными водами. Главная часть источников расположена в Прикарпатье Черногорской области, а меньшая — в горном районе Буковинских Карпат. В горных районах области встречаются слабоминерализованные (> 1 г/л) кислые железистые сульфатные воды с содержанием Fe до 17 мг/л и радиоактивностью  $23,2 \cdot 10^{-10}$  кюри/л. В Прикарпатской зоне сульфатные воды, встречающиеся в районе

бассейна р. Днестра (Заставнянский р-н), имеют выход на дневную поверхность из ангидритов-типсовых пород. Источники бассейна р. Прута представляют собой буровые скважины; в этом районе встречаются воды как сульфатно-кальциевые, так и сульфатно-натриевые с минерализацией 2—6 г/л. Хим. состав вод сульфатных источников и наличие в некоторых из них бальнеологически активных микроэлементов указывает на возможность широкого их использования в курортно-лечебных целях.

Резюме автора  
5Г169. Губденский сероводородный источник и сероводородные воды Эльдама (Дагестан). Гецев В. В. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 150—155. — Губденский сероводородный источник относится к холодным, среднеминерализованным; вода его, по классификации Алекина,  $\text{Cl}^{\text{Na}}_{\text{II}}$ . Сероводородные источники Эльдама относятся к теплым, среднеминерализованным; по хим. составу, на основании генетич. коэф. Сулина, вода источников № 1 и № 2 относится к  $\text{HCO}_3^-$  — Na-типу, вода источника № 3 — к Cl — Ca-типу; по классификации Алекина, они относятся к  $\text{Cl}^{\text{Na}}_{\text{I}}$  и  $\text{Cl}^{\text{Na}}_{\text{III}}$  соответственно. Хим. состав воды как Губденского источника, так и источников Эльдама не подвержен значительным изменениям во времени, но наблюдается некоторые колебания в содержании отдельных ионов.

Резюме автора  
5Г170. Минеральные воды курорта Трускавец. Левченко Т. Ф. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 138—149. — Подземные воды исследованного района весьма разнообразны как по содержанию различных солей, так и по общей их конц-ии. Выделяются 4 основных гидрохим. типа минер. вод: 1) слабоминерализованные  $\text{HCO}_3^-$  — Ca — Mg-воды типа «Нафтуся» с минерализацией (М) до 1 г/л; 2)  $\text{SO}_4^-$  — Ca-воды с М 1,5—5 г/л; 3) Cl — Na-воды с М 5—15 г/л; 4) рассолы с М 50—350 г/л. Формирование хим. состава перечисленных типов вод происходит главным образом за счет поверхностных и грунтовых вод, а столь разнообразный хим. состав определяется большой засоленностью (различными по составу солями) пород нижнемiocенового возраста, в которых происходит циркуляция этих вод. Очень большое влияние на формирование хим. состава вод оказывает общий нефте- и газонесущий характер всего района. Весьма широко распространенным здесь процессом является процесс восстановления сульфатов, ведущий к образованию  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . В воде источников содержатся газы смешанного биохим. и атмосферного происхождения. Воды глубоких источников содержат в преобладающем кол-ве  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , т. е. газы биохим. группы. Воды неглубоких источников содержат  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и небольшие кол-ва  $\text{CO}_2$ , т. е. газы преимущественно атмосферного происхождения. Газосодержание исследованных вод различно: все сильносероводородные источники содержат 60—420 мл/л растворенных газов, все слабосероводородные или не содержащие  $\text{H}_2\text{S}$  19—50 мл/л.

Резюме автора  
5Г171. Химический состав воды минерального источника Арчман. Граждан П. Е. «Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н.», 1960, № 3, 48—56. — Приводятся данные хим. анализов воды источника (находится в 120 км от Ашхабада) с 1913 г. по 1954 г. По хим. составу вода относится к группе сульфатнохлоридно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевых при соотношении ионов  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Вода соответствует 4 классу системы природных вод Щукарева и II типу классификации Алекина. Источник газирует  $\text{N}_2$ , слабо радиоактивен, содержит  $\text{H}_2\text{S}$  15—18,5 мг/л. За 40 лет исследуемая вода сохраняет постоянство минерализации и солевого состава, что указывает на глубинный характер залегания водоносного горизонта при отсутствии водообмена с поверхностными водами. Лишь непосредственно пос-



ле землетрясений 1929 г. и 1948 г. отмечены изменения в минерализации и солевом составе воды.

В. Коншин  
5Г172. К анализу рудничных вод. Klír Stanislav, Tietzová Milena. K analýzám důlních vod ložisek rud. «Rudy», 1960, 8, № 8, 273 (чешск.; рез. русск., нем.).—Изучались изменения гидрохим. характера в рудничных водах, вызываемые влиянием транспорта проб и длительностью хранения. Показана целесообразность анализов непосредственно на руднике, особенно в случаях определения агрессивных свойств воды и ее происхождения. По резюме автора

5Г173. Газы вод нефтяных месторождений Куйбышевской области. Козин А. Н., Мжащих К. И. «Гидрохим. материалы», 1960, 30, 156—163.—Газы, растворенные в пластовых водах нефтяных месторождений Куйбышевской области при пластовых давлениях и т-рах, по составу относятся к углеводородно-азотному или азотно-углеводородному типам. Кол-ва и состав этих газов изменяются в небольших пределах в зависимости от стратиграфич. принадлежности и глубины залегания водоносных горизонтов. Высокий газовый фактор, высокое содержание углеводородов и низкое содержание  $N_2$  характеризуют близость пластовых вод девона и карбона к нефтяной залежи и могут быть использованы в качестве благоприятного поискового показателя при разведке на нефть и газ как отдельных структур, так и целых регионов. Резюме авторов

5Г174. Подземные воды верхнепалеозойских нефтегазоносных отложений Актюбинского Приуралья. Дальнев И. В., Сыдыков Ж. «КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1960, вып. 1 (38), 74—89 (рез. каз.).—На основании анализа и обработки данных бурения, нефтегазопромысловых и некоторых гидрогеологич. работ рассматриваются вопросы формирования и изменения хим. состава подземных вод, заключенных в карбонатных и песчаных породах кунгурского, артинского и сакмарского ярусов нижней перми и верхнего карбона. В. Коншин

5Г175. Элементы вселенной. Seaborg Glenn Theodore, Valens Evans G. Elements of the universe. New York, Dutton; London, Methuen and Co., 1959, 253 pp., ill., 28 sh. (англ.)

5Г176. Минералогия Букуинского и Белухинского вольфрамитовых месторождений (Восточное Забайкалье). Барабанов В. Ф. «Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Ленингр. горн. ин-т», Л., 1960

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов, почв, руд, вод, пород и т. д. 5Д75, 5Д83, 5Д84, 5Д101, 5Д104, 5Д105, 5Д115, 5Д117—5Д119, 5Д140, 5Д142. Структура, состав и свойства минералов 5Б206, 5Б213, 5Б222, 5Б227, 5Б240, 5Б255—5Б257, 5Б261, 5Б322, 5Б334, 5Б335, 5Б378, 5Б379. Состав и свойства углей и нефти 5М25, 5М27, 5М144, 5М147

## Д. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы: Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук,  
Н. Н. Чудинова

5Д1. Валентные состояния элементов в ходе анализа. Hoffman James I. Valences of the elements in analytical procedures. «Chemist-Analyst», 1960, 49, № 1, 30 (англ.).—Даны пояснения к приведенной таблице валентных состояний элементов в ходе хим. анализа. Отмечается, что приблизительно половина элементов встречается в анализе только в одновалентном состоянии, а большинство остальных — в двухвалентном (нулевая валентность, соответствующая взвешиванию или отгонке анализируемого в-ва в виде свободного элемента, при этом не учитывается). В таблице не приведены валентные состояния элементов после Ам из-за отсутствия данных об их поведении при анализе. Б. Типцова

5Д2. Кислотно-щелочной метод качественного анализа. Коренман И. М., Ганина В. Г., Крайнова З. В., Куринова Н. В. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 67—69.—Дискуссионная статья. Доказываются преимущества кислотно-щел. метода качеств. анализа катионов. С. Гусинская

5Д3. Видоизменение метода Брунса для установления титра растворов щелочей. Čiuta F., Novotný L., Vojta Z. Modifikation der Bruhnschen Methode zur Titerbestimmung von Alkalihydroxydösungen. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 2, 597—600 (нем.; рез. русск.).—При установлении титра р-ров щелочей (Щ) титрованием р-ром  $H_2C_2O_4$  в присутствии  $CaCl_2$  (метод Брунса), мешающее влияние оказывает  $CO_3^{2-}$ , осаждающийся вместе с  $CaC_2O_4$  в виде  $CaCO_3$ . На основе констант диссоциации  $H_2CO_3$  и  $H_2C_2O_4$ , а также произведений растворимости  $CaCO_3$  и  $CaC_2O_4$  вычислена палубная допустимая и наименьшая необходимая конц-я  $CaCl_2$  при которой осаждается весь  $CaC_2O_4$ , но не осаждается  $CaCO_3$ , для 0,05—0,5 н. р-ров при 25 и 100° (при вычислении предполагалось, что

конц-ия р-ров Щ и  $H_2C_2O_4$  равны, конц-ия  $CO_2$  в титруемом р-ре при 25° составляет  $< 0,04 M$ , а при 100°  $< 0,01 M$  и что конц-ия  $H_2C_2O_4$  после осаждения  $CaC_2O_4$   $< 5 \cdot 10^{-7} M$ ). Для конечного объема титруемого р-ра 50 мл наименьшая необходимая конц-ия  $CaCl_2$  при 25° найдена равной  $4,1 \cdot 10^{-2}$ — $4,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а наибольшая допустимая  $9,2 \cdot 10^{-4}$ — $6,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; при 100°  $5 \cdot 10^{-1}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $8,1 \cdot 10^3$  моль/л соответственно. Осаждение  $CaCO_3$  полностью предотвращается (даже при значительном содержании  $CO_3^{2-}$ ) прибавлением разб. р-ра  $CaCl_2$  по каплям к кипящему титруемому р-ру. В качестве индикатора рекомендуется метиловый красный. На основе полученных данных разработана метод установления титра р-ров Щ 25 мл 0,05—0,5 н. р-ра  $H_2C_2O_4$  титруют р-ром Щ такой же конц-ии по метиловому красному до появления оранжево-розовой окраски; после этого р-р нагревают до кипения и при перемешивании прибавляют по каплям 10 мл 0,5—1 М  $CaCl_2$  и титруют до возвращения желтой окраски. Метод пригоден для определения Щ в присутствии большого кол-ва  $CO_2$  и даже для определения карбонатов щел. металлов. К. Калмен

5Д4. Комплексометрический анализ. Часть II. Прямое и косвенное титрование. Genge J. A. R. Complexometric analysis. Part II. Direct and indirect titrations. «Lab. Pract.», 1960, 9, № 8, 592—594 (англ.).—Рассмотрены приемы, позволяющие избежать затруднений при прямом титровании катионов р-рами этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), а также указываются случаи, для которых рекомендуется обратное титрование и титрование по методу вытеснения. Указывается, что катионы, медленно реагирующие с I с образованием соответствующих комплексов следует титровать при повышенной т-ре или пользоваться методом обратного титрования, а в более трудных случаях комбинировать обратное титрование с нагреванием р-ров. Для удержания в р-ре легкогидролизуемых катионов при проведении прямого титрования, рекомендуется введение в р-р в-в, образующих с этими металлами растворимые комплексы, прочность которых

ных пер-  
риураля.  
ым Анал.  
0, вып. 1  
а и обра-  
ых и не-  
ся впер-  
а подзе-  
ных по-  
го ярусо  
К. Кошн  
G. Glenn  
ats of the  
n and Co.  
тухниско  
ое Забай-  
дисс. докт.  
, 1960  
минералов,  
184, 5Д101,  
40, 5Д142,  
206, 5Б243,  
61, 5Б322,  
ва углей и

CO<sub>2</sub> в тит-  
а при 100°  
осаждения  
титруемого  
CaCl<sub>2</sub> при  
ль/л, а на-  
моль/л; при  
тветствен-  
ается (дана  
риваблие  
титруемо  
и метило  
разработ  
0,05—0,5  
ици по ме-  
ро-розово  
опения и  
мл 0,5—1  
скраски. Мет  
ви больш  
бонатов щел.  
К. Kámen  
из. Часть II.  
J. A. R. Com  
indirect titr  
94 (англ.).  
егать затр  
р-рами эти  
как указав  
катное титр  
е. Указыва  
с I с обра-  
е следует  
оваться ме-  
дних случа  
нагревания  
ролизующи  
ования, ре  
ощих с эти  
очность во

ных должна быть значительно ниже прочности соответствующих комплексонов. При отсутствии для данного металла подходящего индикатора определение всегда следует проводить методом обратного титрования. Часть I см. РЖХим, 1960, № 19, 76954.

5Д5. Металлохромные индикаторы. VIII. Физико-химическое изучение кисеолового оранжевого и некоторых его комплексов. I. Константы диссоциации кисеолового оранжевого. Rehák B., Körbl J. Metalochrome Indikatoren. VIII. Physikalisch-chemische Untersuchung von Xylenorange und einige seiner Chelate. I. Dissoziationskonstanten von Xylenorange. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 3, 797—810 (нем.; рез. русск.).—Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучены ионные превращения и определены константы диссоциации кисеолового оранжевого (H<sub>2</sub>XO; I) при pH 0—14 и в области H<sup>+</sup> (функция Гаммета) от 0 до —7. В сильноокислой среде предполагается присутствие катиона H<sub>2</sub>XO<sup>+</sup>. С уменьшением кислотности происходит постепенное депротонирование I; в сильнощел. среде присутствует полностью депротонированный анион XO<sup>6-</sup>. Соответствующие константы диссоциации (K<sub>d</sub>) даются ур-нием  $K_d^i = [H_{i-1}XO^{i-7}][H^+]/[H_iXO^{i-6}]$ , где  $i=0-9$ . Для  $i=9-6$  (сильнокислая среда)  $i$  обозначают индексами IV—1, для  $i < 6$  (слабокислая и щел. среда) — индексами 5—1. Значения  $K_1^C - K_9^C$  определены из данных потенциометрич. титрования четырехнатриевой соли I р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кривая титрования имеет 2 скачка потенциала. Значения  $K_3^C - K_6^C$  вычислены по данным светопоглощения I при pH 4,8—12,7 в области 400—650 мμ. Кривые светопоглощения I имеют две максим. точки и максимум при 580 мμ. Значения K<sub>III</sub> и K<sub>IV</sub> в сильноокислой среде (0,02—15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) определены аналогичным методом. Кривые светопоглощения в области 350—600 мμ характеризуются двумя максим. точками и максимумом при 518 мμ. Для вычисления K<sub>d</sub> использованы данные светопоглощения I при этой длине волны. Найденные значения констант K<sub>d</sub> составляют:  $K_5^C = (5,28 \pm 0,70) \cdot 10^{-13}$ ,  $K_4^C = (3,49 \pm 0,33) \cdot 10^{-11}$ ,  $K_3^C = (4,25 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$  (фотометрически) или же  $(3,43 \pm 0,65) \cdot 10^{-7}$  (потенциометрически),  $K_2^C = (5,85 \pm 0,66) \cdot 10^{-4}$ ,  $K^C = (2,65 \pm 0,61) \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{III} = 12,28 \pm 2,1$ ,  $K_{IV} = 55,34 \pm 5,5$ . K<sub>I</sub> и K<sub>II</sub> определены косвенно из свойств комплексов I с Th, остаются 7,02·10<sup>-2</sup> или же 1,76·10<sup>-1</sup>. Вычислена и графически изображена процентная часть отдельных форм I при различных значениях pH или H<sup>+</sup> (от H<sup>+</sup> = —5 до pH 15). При выводе структурных формул ионов, а также при схематич. изображении постепенного депротонирования I предполагалось, что у I как и в случае других индикаторов сульфоталенионного ряда, наиболее глубокую окраску имеют ионы с возможным симметричным резонансом. В соответствии с этим ионы, H<sub>2</sub>XO<sup>+</sup> (наиболее кислая среда), H<sub>2</sub>XO<sup>+</sup> (pH 1,74), H<sub>2</sub>XO<sup>+</sup> (pH 6,40) и XO<sup>6-</sup> (pH 12,28), имеющие симметричную резонансную структуру, окрашены в ярко-красный цвет, остальные ионы от H<sub>2</sub>XO<sup>+</sup> до H<sub>2</sub>XO<sup>6-</sup> в желтый и HXO<sup>5-</sup> — в светло-красный цвет. Сообщение VII см. РЖХим, 1959, № 4, 11449.

К. Kámen

5Д6. Применение аскорбиновой кислоты в аналитической химии. Баталин А. X. «Тр. Оренбургск. ин-та», 1960, 10, 339—343.—Кратко описаны результаты эксперим. исследования по использованию восстановительных свойств аскорбиновой к-ты (I) в качествен. и колич. анализе. Отмечена возможность применения I для открытия и определения J<sub>2</sub>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup>

Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и др. Более подробно описано применение I для открытия и определения SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При прибавлении I к р-рам Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> или K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> моментально выделяется элементарный Se оранжевого цвета; р-ция усиливается в присутствии минер. к-т и при нагревании. Чувствительность р-ции 0,00002 г/мл Se. Присутствие Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> не мешает; в небольших конц-ях не мешают также Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и ионы щел. и щел.-зем. металлов; мешают сильные восстановители (J-, SCN-, S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SnCl<sub>2</sub>, тиомочевина и др.). Выделившийся при этой р-ции Se можно взвешивать (при кипячении оранжевый селен переходит в темно-коричневый легкофильтрующийся осадок), а также колориметрировать (небольшие кол-ва селена долго остаются в р-ре во взвешенном состоянии, особенно в присутствии некоторых органич. в-в, напр. молока). Определение Se можно заканчивать и титриметрически: Se осаждают стандартным р-ром I, избыток I оттитровывают йодом. Многие из изученных р-ций пригодны также для открытия и определения I.

Ф. Судakov

5Д7. Регенерирование хлороформа из дитизоновых остатков. Edge R. A. The recovery of chloroform from dithizane residues. «Anal. chim. acta», 1960, 23, № 2, 199—200 (англ.).—Разработан метод регенерирования CHCl<sub>3</sub> после экстрагирования дитизонатов Zn и Cd, включающий реэкстрагирование дитизонатов щел. р-ром комплексона III и последующую обработку органич. слоя сначала р-ром NH<sub>4</sub>OH (для гидролиза COCl<sub>2</sub>), а затем активированным углем (для удаления продуктов окисления дитизона). К 1 л дитизоновых остатков в делительной воронке емк. 2 л прибавляют 250 мл 0,1 M р-ра комплексона III, 250 мл воды и 50 мл р-ра NH<sub>4</sub>OH (уд. вес 0,88) и встряхивают 2 мин. (красноватая окраска хлороформного слоя переходит в зеленую). Органич. слой отделяют и встряхивают 2 мин. с 500 мл воды, содержащей 25 мл NH<sub>4</sub>OH (уд. вес 0,88). Оранжево-желтый хлороформный слой отделяют, встряхивают 2 мин. с 30—40 г активированного угля, фильтруют и перегоняют. Первые 50—60 мл дистиллята отбрасывают. Чистый CHCl<sub>3</sub> собирают в 96%-ный C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, объем которого составляет 1% от CHCl<sub>3</sub>. Продолжительность очистки 2 часа. Чистоту CHCl<sub>3</sub> проверяют, измеряя оптич. плотность р-ра дитизона в очищенном CHCl<sub>3</sub> сразу и после 5 дней хранения в темноте при ~5°. Метод применим для очистки дитизоновых остатков, загрязненных фосгеном. М. Виталина

5Д8. О каталитическом восстановлении селенистой кислоты. Тараян В. М., Авакян Т. Т. «Айкан ССР Гитутюннери Академия. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР», 1960, 30, № 4, 231—234 (рез. арм.).—Изучено влияние JCl как катализатора при восстановлении H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> гидразином. Установлено, что процесс восстановления H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> и коагуляция Se в 5%-ной HCl или в смеси 5%-ная HCl + 10%-ная HNO<sub>3</sub> в присутствии 10 мл JCl и 15 мл 10%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (конечный объем р-ра 50 мл) при 40° количественно завершается за 30 мин. В отсутствие катализатора р-ция за 2 часа протекает только на 30—50%. Л. Гугаева

5Д9. Химический ультрамикрoанализ. Ördögh M. Ultramikro kémiai analízis. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 7, 325—329 (венг.).—Обзор. Библ. 53 назв.

5Д10. Новейшие достижения в газовой хроматографии. Bayer Ernst. Neuere Entwicklung der Gaschromatographie. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 19, 433—439 (нем.).—Обзор. Библ. 41 назв.

5Д11. Адсорбционно-комплексобразовательный хроматографический метод. Гурвич А. М., Гапон Т. Б. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., АН СССР, 1960, 355—360.—Дан обзор работ о применении предложенного авторами адсорбционно-комплексобразовательного метода (АКМ), основанного на замене инертного носителя (используемого в осадочно-

хроматографич. колонках) на сорбент, способный удерживать органич. комплексобразующий реактив (КР) и продукты его взаимодействия с катионами металлов. Возможностью разделения металлов в АКМ определяется различием констант неустойчивости образующихся соединений. Рассмотрены примеры применения АКМ для: 1) очистки солей металлов, не реагирующих с содержащимися в колонке КР; 2) очистки солей металлов, реагирующих с КР; 3) концентрирования металлов; 4) качеств. анализа смесей катионов; 5) изучения строения образующихся в колонке комплексов; 6) определения относительной устойчивости этих комплексов и 7) обнаружения новых соединений. По мнению авторов, АКМ пригоден для выделения и очистки редких металлов. Авторы считают АКМ разновидностью хроматографии, имеющей самостоятельное значение. Библ. 14 назв.

Н. Полянский

5Д12. Каталитическое сожжение как метод определения в газовой хроматографии. Sládeček J. Katalytische Verbrennung als Detektionsmethode in der Gaschromatographie. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 3, 636—641 (нем.; рез. русск.).—Описан метод определения отдельных компонентов газовой смеси после разделения их методом газовой хроматографии, основанный на каталитич. сожжении отдельных фракций, выходящих из колонны, и измерении кол-ва выделенного тепла. Каталитич. сожжение производится в камере для сожжения на Pt-проволоке (~0,2 см) при 400—700°. Камеру для сожжения и аналогичную камеру сравнения включают по схеме мостика Уитстона. Pt-проволоки в обеих камерах нагреваются постоянным током от аккумулятора. Обсуждаются влияние питающего напряжения и скорости пропускания газа-носителя (воздух) на нулевое положение прибора, чувствительность и воспроизводимость результатов определения. Преимуществами разработанного метода являются высокая чувствительность и возможность использования мало чувствительных самопишущих приборов (20—40 мВ на шкале) вследствие высокого результирующего напряжения; недостатки — ограниченная применимость (только для горючих газов) и сравнительно малый срок службы измерительной Pt-проволоки.

Karel Setinek

5Д13. Микроанализ при помощи ионообменных смол. XVI. Усовершенствование капельного анализа с использованием ионообменных смол путем центрифугирования частиц тонкоизмельченной смолы. Fujimoto Masatoshi. Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen. XVI. Ein Beitrag zur Entwicklung der Harztüpfelmethode mittels Zentrifugierens der fein zerriebenen Ionenaustauscherteilchen. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 6, 864—866 (нем.).—Для повышения чувствительности открытия микрограммовых кол-в катионов в виде окрашенных комплексов с использованием ионообменных смол (сообщение XIV, РЖХим, 1958, № 2, 4305) применено центрифугирование в капиллярных трубках. Используемую для анализа смолу в течение 15 мин. растирают в агатовой ступке до получения однородной пасты. В сосудики для центрифугирования (пробирка с оттянутым капилляром) помещают несколько капель анализируемого р-ра, несколько капель р-ра реактива, дающего окрашенное соединение с определяемым в-вом, и несколько капель водн. суспензии смолы, выдерживают 1—3 мин., а затем центрифугируют 1 мин. со скоростью 3000 об/мин. Частицы смолы, собравшиеся на дне капилляра, рассматривают в лупу и сравнивают с контрольным опытом. Для открытия  $\text{Co}^{2+}$  использована сильноосновная смола в Cl-форме, для открытия  $\text{Cu}^{2+}$  — сильноокислая смола в H- или  $\text{NH}_4$ -форме. Реактивом для открытия Co служит 1 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , а для Cu 0,001%-ный р-р 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Чувствительность открытия Co 0,023, Cu 0,00008 γ.

Л. Гузеева

5Д14. Капельный вариант осадочной хроматографии неорганических ионов на бумаге. Кулаев Ф. В сб. «Хроматография, ее теория и применение». М. АН СССР, 1960, 450—453.—Для получения осадочных хроматограмм (ОХ) фильтровальную бумагу пропитывают 3,5—5%-ными р-рами осадителей, ставят на весу, на HCl наносят 1 каплю исследуемого р-ра и полученную первичную ОХ проявляют последовательным нанесением 5—6 капель р-р-теля в центр первоначального пятна. Если на ОХ образуются цветные осадки, ее дополнительно опрыскивают (или высушивают) соответствующими детекционными реактивами. Развитие ширины зоны осадка зависит: 1) от величины произведения растворимости в-ва осадка (прямая зависимость); 2) от конц-ии исходного р-ра (прямая зависимость); 3) от величины капли исходного р-ра (прямая зависимость); 4) от конц-ии осадителя (обратная зависимость) и 5) от структуры образующегося осадка. Для определения отдельных катионов пользуются зависимостью между диаметром зоны осадка  $d$  и конц-ией примененного р-ра  $(c)$ :  $d = d_0 + k \cdot c$ , где  $k$  — коэф. пропорциональности,  $d_0$  — диаметр зоны осадка при некоторой миним. конц-ии. Кроме того для колич. анализа можно пользоваться приращением предельного разбавления (Шемякин Ф. М., Аптеченко, 1952, № 4, 30). Средняя скорость движения осадков в процессе формирования проявленной ОХ характеризуется коэф.  $K_b = d_{M+A} / d_{K+A} = \text{PR}_{K+A} / \text{PR}_{M+A}$ , где  $K^+$  и  $M^+$  конц-ии разделяемых осадков,  $\text{PR}_{K+A}$  и  $\text{PR}_{M+A}$  — величины произведения растворимости осадков. Пара неорганич. катионов может быть разделена методом ОХ, если  $K_b \leq 0,75$ . Зональное распределение компонентов смеси и полнота разделения также зависят от значения  $K_b$ . Следовательно,  $K_b$  играет в осадочной хроматографии ту же роль, что и  $R_f$  в разделительной хроматографии.

Н. Полянский

5Д15. Термический электроанализ. Влияние неактивных ионов. Holmes Howard F., J. Michael J. Thermal electroanalysis effect of nonelectroactive ions. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 1251—1253 (англ.).—Изучено влияние неэлектроактивных ионов (НИ) на изменение т-ры частей электролит. ячейки в процессе электролиза. На примере электролиза р-ра  $\text{CuSO}_4$  измерялось изменение  $T_C - T_A$ ,  $T_C - T_S$  и  $T_A - T_S$ , во времени ( $T_A$ ,  $T_C$ ,  $T_S$  — т-ры анода, катода и р-ра) и влияние добавок НИ (в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) на эти величины. Установлено, что добавка 0,02 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к 0,08 M  $\text{CuSO}_4$  делает  $T_C - T_A$  более положительной, так как снижает выделение тепла на аноде. В случае добавки 0,02 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к 0,08 M  $\text{CuSO}_4$  наблюдается увеличение выделения тепла на катоде. При увеличении конц-ии НИ их влияние на выделение тепла при электролизе становится постоянным. Поэтому при введении поправки на присутствие НИ их конц-ия должна быть высокой. Объясняется тем, что при значительных конц-иях почти все электричество переносится ими. Влияние электролита на  $T_C - T_A$  прямо пропорционально количеству переноса катиона этого электролита.

5Д16. Потенциометрическое изучение реакций одновалентной меди с некоторыми окислителями. Suchomelová Ludmila, Doležal Jan, Z. Jaroslav. Potentiometric study of reactions of monovalent salts with some oxidizing agents. «J. Electroanal. Chem.», 1960, 1, № 5, 403—407 (англ.; рез. франц.).—Изучена возможность использования солей меди в качестве титранта для потенциометрич. титрования окислителей. Показано, что при соединении р-р-ти с Ag-редуктором возможно проводить титрование без применения инертного газа. Полнота



титрования  $\text{Cu}$  достигается при пропускании р-ра  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{CuCl}_2$  в 2 н.  $\text{HCl}$  через редуктор со скоростью  $< 7$  мл/мин. Изучено изменение формального потенциала системы  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от конц-ии  $\text{Cl}^-$ . Найдены оптимальные условия потенциометрич. титрования 0,5–1,0 мг  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  с относительно ошибкой  $< 1\%$  и  $\text{IO}_3^-$  с ошибкой до 2% в среде  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ . Для  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  получены неудовлетворительные результаты. Смесь  $\text{Ce}^{4+} + \text{VO}_3^-$ ,  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}_3^- + \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{3+}$  дают при титровании скачка потенциала,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{VO}_3^-$ ,  $\text{Ce}^{4+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливаются одновременно. Однако ошибки при титровании смеси окислителей различного велики, чтобы использовать данный метод для практич. определений.

В. Миркин  
5Д17. Электрометрическое титрование при кислотно-основных определениях. Хлопин Н. Я., Литвинова Н. С. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 142–147. — Изучена пригодность пар электродов: хингидрон — хингидрон,  $\text{PbO}_2 - \text{PbO}_2$ ,  $\text{Sb} - \text{Sb}$ ,  $\text{W} - \text{W}$ ,  $\text{Au} - \text{Au}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgCl}$  для кислотно-основных титрований с использованием концентратной цепи. При титровании 1 н. или 0,1 н. р-ром  $\text{NaOH}$  р-ров  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , молочной, винной, янтарной, лимонной к-т лучшие результаты получаются с парой двуокисноцинковых электродов (ДЭ), обеспечивающих высокую степень равновесия по потенциалу и резкое изменение знака потенциала в точке эквивалентности. ДЭ могут быть рекомендованы для точных титрований темноокрашенных р-ров. Срок годности ДЭ, изготовленных электролитич. нанесением  $\text{PbO}_2$  на  $\text{Pt}$ -основу, 100–150 титрований. Л. Гузеева

5Д18. Поведение системы бромат — бромит — антипилин в условиях полярографического дифференциального титрования. Хлопин Н. Я., Гейн Л. Г. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 134–137. — Методом полярографии, дифференциального титрования (РЖХим, 1957, № 10, 34661) установлено, что бромирование антипирина (I) при прямом титровании р-ром  $\text{KBrO}_3$  в присутствии  $\text{KI}$  в кислой среде протекает в пиразолоновом кольце в положении 4. Дальнейшее бромирование I протекает значительно медленнее и лишь при избытке окислителя. На основании полученных данных разработан метод определения I. Оптимальные условия определения: конц-ия к-ты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), 3–4 н., кол-во  $\text{KBr}$  — 10-кратное по отношению к теоретически требуемому при титровании 0,1 н. р-ром  $\text{KBrO}_3$ . К 1 мл анализируемого р-ра I (0,05–0,0005 М) прибавляют 1 мл 10%-ного р-ра  $\text{KBr}$  и 20 мл 3–4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , погружают 2 одинаковых  $\text{Pt}$ -электрода длиной 20 мм, включают мешалку и титруют 0,1–0,01 н. р-ром  $\text{KBrO}_3$ , измеряя потенциал с помощью потенциометра ППТВ-1. Наложенное напряжение 34 в, дополнительное 2,8 в, высокоомное сопротивление 22 Мом. Миним. определяемая конц-ия I 0,01 мкг/мл. Определению не мешают  $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Cu}$ , однако, в присутствии  $\text{Fe}$  уменьшается величина скачка поляризации и замедляется установление потенциала электродов.

Г. Прохорова  
5Д19. Применение диаграмм рассеяния в эмиссионной спектроскопии. Holdt G., Strasheim A. The use of scatter diagrams in emissions spectroscopy. «Appl. Spectroscopy», 1960, 14, № 3, 64–72 (англ.). — Описан метод статистич. обработки результатов спектральных измерений в виде двумерных диаграмм рассеяния в координатах  $\lg J_d / J_{\text{ср}}$ . Диаграммы значительно выстраивают в наглядности благодаря проведению контура эллипса, ограничивающего 90% точек диаграммы. Идеальное поведение аналитич. пары линий должно соответствовать на диаграмме совокупности точек, лежащих на прямой с наклоном 1. Описанным методом исследовано поведение различных аналитич. пар ли-

ний в зависимости от изменения условий возбуждения спектров, состава буферных смесей, времени предварительного обжига, применения различных зон дугового разряда для экспозиции и др. Приведена подробная схема математич. обработки результатов, позволяющая получить все необходимые статистич. параметры для совокупности измерений, связанных с параметрами контура эллипса на диаграммах рассеяния.

В. Львов

5Д20. Об эффекте обескряпывания. Части III и IV. Zimmer K., Török T. Über den Abfunkeffekt. III, IV. «Acta chim. Acad. scient. hung.», 1960, 22, № 3, 255–264; 265–273 (нем.; рез. англ., русск.). — См. РЖХим, 1960, № 16, 65027.

5Д21. Концентрационная чувствительность некоторых элементов в высокочастотном разряде с гидродинамическим сжатием. Жеенбаев Ж. «Изв. высш. учебн. заведений. Физика», 1960, № 3, 103–106. — Разряд возбуждали между верхним  $\text{Cu}$ -электродом и нижним электродом, погруженным в р-р на глубину 1,5–2 мм (РЖХим, 1960, № 13, 51623). Спектры фотографировали на дифракционном спектрографе ДФС-2 с решеткой в 600 штрих/мм и дисперсией 8,3 А/мм. Применяли пленку типа РФ-3 и U-820 инфрахром при экспозиции 2–3 мин. Наиболее чувствительными оказались искровые линии элементов. Представлена таблица чувствительности возбуждения элементов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Cr}$ . Утверждается, что указанная чувствительность на 1–2 порядка выше чувствительности при испарении порошков из канала дуги.

Г. Кибисов

5Д22. Применение специальных атмосфер при спектральном анализе. Farský Roman. Použití speciálních atmosfér ve spektrální analýze. «Hutn. listy», 1960, 15, № 7, 548–552 (чешск.). — При определении следовых кол-в примесей в чистых  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$  исследовано действие газовой среды, состоящей из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{Ar}$ . Разряд возбуждают в кварцевой цилиндрич. камере диам. и высотой ~40 мм. За основу конструкции взято ранее описанное устройство камеры (РЖХим, 1956, № 21, 68719). Вбл. 19 явдз. Е. Шпильная

5Д23. Пламенная фотометрия как инструментальный метод микроанализа. Ramirez-Muñoz J. Consideración de la fotometria de llama como método instrumental microanalítico. «Rev. Univ. industr. Santander», 1959, 1, № 1, 15–27 (исп.; рез. англ.). — См. РЖХим, 1960, № 12, 46990.

5Д24. Определение некоторых элементов пламенным фотометром фирмы Пейсс — Йена. Patrovský Věnceslav. Stanovení některých prvků plamenovým fotometrem fy Zeiss-Jena. «Chem. listy», 1960, 54, № 3, 268–273 (чешск.). — Рассмотрены факторы, влияющие на выбор спектральных линий, различные помехи и их устранение при работе на пламенном фотометре фирмы Пейсс-Йена, модель III. Для ряда элементов в виде таблиц приведена интенсивность некоторых спектральных линий. Показано влияние  $\text{K}$  на излучение  $\text{Na}$  и взаимное влияние щел.-зем. металлов. Приведены результаты анализа искусств. смесей  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ .

Јво Frič

5Д25. Теоретические основы спектрофотометрического анализа. Valori Piero. Fondamenti teorici di utile conoscenza per l'analisi spettrofotometrica. «Igiene e sanità pubblica», 1960, 16, № 5–6, 298–336 (итал.; рез. франц., англ., нем.). — Кратко изложены основные сведения по спектрокопии. Дано представление о строении атома, о квантовых числах и об испускании света. После изложения начальных сведений по систематике спектров описано строение пламени как источника света для спектрального анализа.

Г. Кибисов

5Д26. Эффекты, обусловленные химическим состоянием образцов, в рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Zemaný Pál D. Effects due to

chemical state of the samples in X-ray emission and absorption. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 6, 595—597 (англ.). — Изучено влияние хим. состояния элементов на структуру и положение края поглощения (КП), а также на длину волны и интенсивность эмиссионных линий. Измерения проводились на стандартном рентгеновском спектрометре. Край поглощения Mn в  $KMnO_4$  и  $Mn_2O \cdot H_2O$  снимались на белом излучении Cu-анода с использованием кристалла-анализатора (КА) топаза ( $2d = 2,712 \text{ \AA}$ ). Измерено положение пика интенсивности (ПИ)  $S-K_{\alpha}$ -линии в образцах  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ,  $S$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2SO_4$  с КА NaCl. Обнаружено максим. смещение ПИ  $S-K_{\alpha}$ -линии в соединениях с различным валентным состоянием S при  $2\theta = 0,21^\circ$ . В этих же условиях измерены смещения Mn —  $K_{\beta}$ -линии в соединениях  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ , Mn (металлич.),  $MnSO_4 \cdot H_2O$ . Максим. смещение ПИ в зависимости от валентности Mn составляет  $2\theta = 0,14^\circ$ . Смещений ПИ Zn —  $K_{\beta}$ -линии в соединениях Zn (металлич.), ZnO и стеарата Zn с КА топазом не обнаружено. В результате проведенных исследований автор приходит к заключению, что при анализе легких элементов даже с широкой щелью необходимо для каждого образца определять положение максимума ПИ эмиссионных линий, чтобы избежать ошибок в анализе. Измеренные смещения ПИ могут быть использованы для определения валентного состояния элементов, напр. Mn по линии Mn —  $K_{\beta}$ . И. Лапутина

5Д27. Современное состояние рентгеновской флуоресцентной спектрографии. Giavino A. Lo stato attuale della spettrometria con raggi X di fluorescenza. «Metallurgia ital.», 1960, 52, № 6, 306—314 (итал.; рез. франц., англ., нем.). — Обзор. Библ. 14 назв.

5Д28. Элементарный метод рентгеновской флуоресцентной спектрографии. Raimbault C., Baron G. Analyse élémentaire par spectrographie X. (Fluorescence). «Chim. analyt.», 1960, 42, № 7, 336—345 (франц.). — Обзор. Библ. 14 назв.

5Д29. Применение ядерного магнитного резонанса для аналитических целей. Померанцев Н. М. «Защитка лаборатория», 1960, 26, № 8, 950—956. — Обзор. Библ. 29 назв. Л. Гузеева

5Д30. Учебник по аналитической и препаративной неорганической химии. (За исключением количественного анализа). Изд. 3, перераб. Jander Gerhart, Wendt Hildegard. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. (Mit Ausnahme d. quantitativen Analyse.) 3. neubearb. Aufl. «Leipzig, Hirzel, 1960, XXI, 417 S., ill., 45.— DM) (нем.)

5Д31. Краткий обзор методов химического анализа. Изд. 4. Szekeres László. A kémiai analízis módszereinek rövid áttekintése. 4. kiad. Budapest, Mezőgazd. Kiadó, 1959, 211 l., ill. (венг.)

5Д32. Расчеты по аналитической химии. Изд. 6. Hamilton Leicester Forsyth, Simpson Stephen Gershom. Calculations of analytical chemistry. 6th ed. «New York-London, McGraw-Hill Book Co., 1960, xii, 334 pp., ill. 46 sh.) (англ.)

5Д33. Успехи теоретической и прикладной аналитической химии и анализ пищевых продуктов. 8-я серия. Chovin P., Desvignes A., Devillers P., Moan G. le et al. Mises au point de chimie analytique pure et appliquée, et d'analyse bromatologique. 8-e sér. Paris, Masson et Cie, 1960, 149 p., ill., 26 NFr. (франц.)

5Д34. Хроматография. Műszaki Kiadó, Kromatográfia. Szerk. Vámos Endre. Budapest. 1959, 488 l., ill., 94.70 Ft. (венг.)

5Д35. Инструментальные методы химического анализа. Изд. 2. Ewing Galen Wood. Instrumental methods of chemical analysis. 2nd ed. New York, McGraw-Hill Book Co., 1960, viii, 454 pp., ill., 8.90 doll. (англ.)

5Д36. Пламенная фотометрия. Dean John Arie. Flame photometry. New York — London, McGraw-Hill Book Co., 1960, viii, 354 pp., ill., 89 sh. (англ.)

5Д37. Спектроскопический анализ (при возбуждении спектров бомбардировкой электронами). Dimand Witold Boleslaw. Spectroscopic analysis [Hilger & Watts Ltd]. Англ. пат. 833570, 27.04.60. — Проложен метод испарения пробы и возбуждения спектров электронной бомбардировкой, обеспечивающий высокую стабильность интенсивностей спектральных линий. Метод исключает помехи от неустойчивости т-ры изменения ширины разрядного канала, влияющей на самовосстановление. Установка состоит из двух смежных вакуумированных камер. Верхняя камера охлаждается водой и содержит приспособление для введения пробы в виде цилиндрич. штока, введенного через вакуумные уплотнения. Шток имеет небольшое углубление, куда помещают пробу. Для введения пробы шток втягивают в камеру так, чтобы углубление расположилось над отверстием, ведущим в нагреваемый тигель. Шток поворачивают на  $180^\circ$  и проба падает в тигель. Верхняя камера имеет окна для наблюдения за внесением пробы в тигель и для пропускания света к спектральному прибору. В нижней камере расположено нагревательное устройство в виде кольцевого накаливаемого катода, в центре которого находится тигель с пробой. Излучаемые катодом электроны ускоряются высоким напряжением приложенным к тиглю и разогревают его. Интенсивность электронной бомбардировки регулируют с помощью следящей системы, обеспечивающей точное соответствие т-ры заданному уровню. Образовавшийся в тигле пар нагревается до т-ры его возбуждения. Через отверстие в верхней части тигля пар попадает в диффузор, где конденсируется. Излучение в-ва, при его переходе по специальному каналу от тигля до диффузора, направляют на щель спектрографа и подвергают анализу известными способами. Метод полностью исключает влияние атмосферы и в-ва электродов на процессы испарения и возбуждения. За счет низкого давления в струе пара расширение спектральных линий незначительно. При количественных определениях градуировочные графики строят по эталонам. Специальное устройство позволяет помещать электроды, между которыми зажигают вспомогательный разряд, в струю пара. Возможно так же осуществлять дополнительное возбуждение частиц в струе пара с помощью вспомогательного электронного луча. Технич. характеристики устройства не приводятся. Л. К.

См. также: Титриметрия 5Е67—5Е69; дифференциальный термич. анализ 5В521; экстракция 5В540—5В542; комплексы 5В41—5В44, 5В51—5В53, 5В58, 5В61—5В63; хроматография 5В795, 5В796, 5В798, 5В799, 5В827, 5Е58—5Е60; электрохим. методы 5В733, 5В760, 5В768, 5В39, 5Е49—5Е52; эмиссионная спектроскопия 5Е3, 5Е4, 5Е6, 5Е7, 5Е9, 5Е10, 5Е17, 5Е34, 5Е81; асборционная спектроскопия 5В126, 5В181, 5Е5, 5Е8, 5Е11, 5Е12, 5Е14, 5С24; масс-спектрометрия 5Е33, 5Е36, 5Е79; рентгеновский анализ 5Е20, 5Е21; изотопный анализ 5В435, 5В440—5В443, 5В448—5В451, 5В459—5В461, 5В463, 5В731; газовый анализ 5Е38, 5Е64, 5Е80

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы: Г. И. Кибисов, А. А. Немодрук, Н. Н. Чудинова

5Д38. Отделение следовых количеств бериллия и силикагеле. Sulcek Z., Michal J., Dolezal J. Abtrennung von Berylliumspuren am Silikagel. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 283—288 (нем., рез. русск.). — Описан метод отделения микрограммовых кол-в Be на колонке с силикагелем, обра-

ботанним № 11, 424; лодальное авокадо к его 40—7 лндам. набытке. 9,5 (ацетат) кает чер наполнен 0,4 мм. К аэируют че чски при Ве от 12  $H_2^{+}$ ,  $CD_3^{+}$  Ti и  $PO_4^{3-}$  ты при р цов. Макс 5Д39. часть тор. Удельн ОССР, 19 тировани мен дл сона П п де при 0, тализуют индикато мешиваю не галь р-ром ком 5 мин. по отмечая делению менны (в Метод при еске по с пом 5Д40. ликонит В об. «Х. АН СССР ан Нб, 5Д3—10П тельном става. Аи пропускани нта 5Д3 со значе си, для д +0,05 М 2 мл/см<sup>2</sup> том Нб Та и Ti. вместе с пощен ит 5—6 содержит компонов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 68, наа Nb<sub>2</sub>O





Cr, Co и другие компоненты проходят в фильтрат, а Bi удерживается на колонке в виде анионного комплекса. Для десорбирования Bi применяют 2 н.  $H_2SO_4$ , и определяют его в фильтрате в виде йодидного комплекса. Для выделения Pb из олова, цинка и высоколегированной стали применяют колонку с анионитом ТМ, который сорбирует Pb из 0,5—0,8 н. HCl. Сорбированный Pb вымывают 0,02 н. р-ром HCl и определяют титриметрически дитизоновым методом. Для определения Co в никеле высокой чистоты и сурьме используют ранее описанный метод (Moog G. E., Kraus K. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 75, 1460). При определении Ni в сурьме и сплавах AP в 8 н. HCl пропускают через колонку, заполненную анионитом АН-2Ф. Ni, не образующий анионных комплексов, проходит в фильтрат; его определяют в виде диметилглиоксимата. При определении Fe в никеле, сурьме и олове металл растворяют в 8 н. HCl и полученный р-р пропускают через колонку с анионитом АН-2Ф. Затем колонку промывают 6 н. р-ром HCl, фильтрат отбрасывают и вымывают Cu + Fe 0,5 н. р-ром HCl. Оба катиона в фильтрате переводят в пирофосфатные комплексы, р-р подщелачивают до pH 10—11 и пропускают через колонку с Вифатитом Р. При этом в фильтрат переходит только Fe; Cu десорбируют из колонки р-ром HCl (1:4); и, если нужно, определяют фотометрически диэтилдитиокарбаминатным методом. При определении Р в чистых металлах или имитирующих сталь р-рах Ар пропускают через катионит и в фильтрате фотометрируют сильную фосфоромолибденовую гетерополиоксису. Описанный хроматографич. метод позволяет определять несколько катионов, напр. Bi, Pb, Fe и Cu в Sn, из одной навески. С этой целью AP, 0,5 н. относительно HCl, пропускают через колонку с анионитом ТМ, при этом Cu и Fe проходят в фильтрат, а Pb и Bi остаются на колонке. Pb десорбируют из колонки 0,02 н. р-ром HCl, Bi — 2 н. р-ром  $H_2SO_4$ . Fe и Cu переводят в пирофосфатные комплексы, а затем анализируют вышеописанным путем. Применение ионообменного метода сокращает продолжительность анализа в 4—5 раз.

Н. Полянский

5Д44. Анализ катионов III и IV групп методом хроматографии на бумаге. Rao V. K. Mohan. Paper chromatographic analysis of groups III & IV cations. «J. Sci. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 8, B320—B321 (англ.).—Ранее описанными методами хроматографирования (РЖХИМ, 1961, № 1, Д40) и проявления (Bugstall F. H. и др. «J. Chem. Soc.» 1950, 516) достигнуто разделение смесей катионов III группы. Качественное разделение хлоридов Al и Fe осуществляют с помощью 0,05 н.  $H_2SO_4$ ; значения  $R_f$  катионов Fe и Al соответственно равны 0,91 и 0,94. Наиболее эффективное разделение смесей Co, Ni и Mn выполняют с применением смеси 4 объемов разбавленного в 10 раз насыщ. р-ра  $NH_4Cl$  и 1 объема  $NH_4OH$  (уд. в. 0,96) в качестве р-теля; значения  $R_f$  катионов в смесях равны соответственно 0,85; 0,94 и 0. Добавки этанола к указанному р-телю улучшают отделение Co от Ni, изменяя  $R_f$  для Co до 0,78.

Н. Полянский

5Д45. Применение цеолитов в газовой хроматографии. III. Разделение и определение гелия, неона и водорода при нормальной температуре. Krejčí M., Tesařík K. Über die Anwendung von Zeolithen in der Gaschromatographie. III. Trennung und Bestimmung von Helium, Neon und Wasserstoff bei Normaltemperatur. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 3, 691—694 (нем.; реэ. русск.).—Описан метод хроматографии, разделения He, Ne и  $H_2$  с использованием обычной хроматографич. аппаратуры. Газом-носителем служил Ar, в качестве адсорбента применяют алюмосиликат Са (молекулярное сито 5А). Анализ производят по теплопроводности. Приведены характерные элюционные объемы (хроматографич. спектры) отдельных компонентов.  $H_2$  полностью отделяется от Ne и He при ком-

натной т-ре; разделение Ne и He лучше производить при более низких т-рах (—78°). Колич. оценки отдельных компонентов авторы рекомендуют производить не по высоте, а по площади пиков. Преимуществом метода является его простота и быстрота выполнения при достаточной точности и чувствительности. Сообщение II см. РЖХИМ, 1961, № 1, Д143.

Karel Setinek

5Д46. Применение осциллографической полирографии в количественном анализе. XI. Открытие и определение мышьяка, сурьмы и олова в смесях. Doležal J., Janáček K. Anwendung der oszillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse. XI. Nachweis und Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in Gemischen. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 3, 885—889 (нем.; реэ. русск.).—Установлено, что  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  и  $Sn^{4+}$  на фоне 1 М HCl образуют зубцы на осциллографич. кривых  $dV/dt$  — V.  $As^{3+}$  характеризуется глубоким катодным зубцом при —0,9 в.  $Sb^{3+}$  дает 3 катодных зубца при —0,1, —0,2 и —1,1 в и один анодный при 0,1 в.  $Sn^{4+}$  дает единственный обратный зубец при —0,5 в. Изучено влияние конц-й HCl и Cl<sup>—</sup> на глубину и положение этих зубцов. На фоне 1 М HCl зубцы As (при —0,9 в), Sb (при —0,1 в) и Sn (при —0,5 в) могут быть использованы для открытия при совместном присутствии и определения всех трех элементов. Оптимальные определяемые конц-й: As  $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, Sb и Sn  $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Определение лучше производить методом сравнительного титрования. Аналогичные зубцы получены для  $As(5+)$ ,  $Sb(5+)$  и  $Sn(2+)$ . Сообщение X см. РЖХИМ, 1961, № 1, Д84.

Peter Zuman

5Д47. Титлометрическое определение кальция, магния и марганца при их совместном присутствии. Радько В. А., Якимец Е. М. «Тр. Уральского политех. ин-та», 1960, сб. 96, 176—181.—Разработан метод определения Ca, Mg и Mn при совместном присутствии, включающий комплексометрич. титрование смеси Ca + Mg + Mn, титрование Ca (Mg и Mn осаждают в виде  $Mg(OH)_2$  и  $MnS$ ) и титрование  $Mn^{2+}$  ( $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  осаждают фторидом в аммиачно-ацетатной среде).  $Mg^{2+}$  определяют по разности. Для определения Ca + Mg + Mn к аликвотной порции р-ра прибавляют 5 мл 5%-ного р-ра  $NH_4OH$  · HCl, нейтрализуют 5%-ным р-ром  $NH_4OH$  по метиловому оранжевому (I), разбавляют водой до 100 мл, вводят 5 мл аммиачного буферного р-ра, 5—6 капель р-ра кислотного хрома темно-синего и медленно титруют комплексометром III (II) до перехода окраски из красной в синюю. При определении Ca к аликвотной порции р-ра (10—25 мл), нейтрализованной по I насыщ. р-ром  $CH_3COONa$ , прибавляют 10 мл р-ра  $Na_2S$  и  $NaOH$  (смесь равных объемов 10%-ных р-ров), выдерживают 3—5 мин. и далее титруют р-ром II. При определении  $Mn^{2+}$  к аликвотной порции р-ра, нейтрализованной 5%-ным р-ром  $NH_4OH$  по I, прибавляют до 80 мл, прибавляют 5 мл аммиачно-ацетатного буферного р-ра (pH 8,5—9), 10 мл р-ра  $NH_4F$  (30 г  $NH_4F$  в 70 мл воды) и далее титруют р-ром II.

В. Типич

5Д48. Комплексометрический анализ смесей катионов. II. Комплексометрическое титрование цинка и меди в присутствии мурексида в качестве индикатора. Liteanu C., Murgu Gh., Marinescu Lusia. Beiträge zur komplexometrischen Bestimmung von Kationen in Gemischen. II. Über die komplexometrische Titration des Zinks und Kupfers in Gegenwart von Murexid als Indikator. «Z. analyt. Chem.», 1960, 175, № 1, 1—4 (нем.).—Большая разница в константах устойчивости комплексов Zn и комплекса Zn с мурексидом (I) (>40) позволяет применять I для комплексометрич. титрования Zn при pH 8—9. В этих условиях не происходит блокирования индикатора ионами некоторых металлов (Cu, Co, Ni и др.), как это имеет место при титровании Zn с эриохромом черным Т. Для определения Zn

лизируемый р-р ( $<20$  мг Zn) с pH 5 разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 мл 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до растворения выделившейся  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (pH 8,0—9,0), вводят немного твердой смеси (1:200) I с  $\text{NaCl}$  и при комнатной т-ре титруют 0,01 M р-ром комплекса III до перехода желтой окраски в фиолетовую. При совместном присутствии Zn и Cu в одной порции р-ра ( $\sim 60$  мг Cu + Zn) титруют Zn + Cu вышеописанным способом, а в другой порции определяют Zn. Для этого, как и при титровании Zn + Cu, устанавливают pH 8—9, вводят 1 M KCN до полного обесцвечивания р-ра и сверх этого еще 1 мл, прибавляют по каплям с паузами в 3—4 сек. 2%-ный формальдегид, и как только появится опалесценция от  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , вводят последние 3—4 капли формальдегида, энергично взбалтывают 3—4 мин., растворяют  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 8—9 (если pH выше, его понижают прибавлением 2 н. HCl или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), добавляют I и титруют Zn, как описано выше.

В. Лукьянов

5Д49. Цветные реакции на соли некоторых редкоземельных элементов. Фрум Ф. С., Шкурпелов В. П. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 2, 300—302. — Изучены р-ция редкоземельных элементов (РЗЭ) с прямыми синим K (I), кислотным хромом синим K (II) и кислотным хромом бордо H (III). Установлено, что I и II дают с РЗЭ красную окраску, что отличает их от  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и некоторых других катионов. III дает возможность отличить  $\text{Ce}^{4+}$  от  $\text{Ce}^{3+}$ , а также Pr и Ce от Nd. Описан метод определения  $\text{La}^{3+}$ , основанный на спектрофотометрировании при 574 мμ его комплекса с III. Закон Бера соблюдается при конц-ии  $\text{La} \leq 30$  γ на 5 мл. К 5 мл анализируемого р-ра прибавляют 1 мл буферного р-ра (pH 8,2), вводят 0,25 мл 0,1%-ного р-ра III и спектрофотометрируют при 574 мμ. При определении La методом колориметрич. титрования в одну пробирку помещают 1 мл анализируемого р-ра, 0,2 мл буферного р-ра и 0,005 мл 0,1%-ного р-ра III. Во вторую пробирку помещают 1 мл воды, такие же объемы буферного р-ра и реактива и добавляют стандартный р-р La (10 γ/мл) до получения такой же окраски, как в анализируемом р-ре. Методом стандартных серий с удовлетворительной точностью можно определять La при конц-ии 1—8 γ/мл. Определению не мешает Ce ( $<25\%$  от кол-ва La). В. Типцова

5Д50. Тионол как реактив для микроопределения ионов  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Ружичка Э. «Collect. Czechoslov. Chem. Commun.», 1960, 25, № 6, 1691—1694 (сzech. нем.). — В кислой среде тионол-(7-оксифентлазон-2) (I), окрашенный в красный цвет, легко восстанавливается до бесцветного лейкооснования. Установлено, что в среде 2 н. HCl  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{V}^{2+}$  обесцвечивают I,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{I}^-$  придают р-рам I сине-зеленую окраску, а  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{BrO}_3^-$  — желтоватую. В среде 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{BrO}_3^-$  обесцвечивают I, а  $\text{Pd}^{2+}$  изменяет окраску I в зеленую. В среде конц. HCl I принимает желтую окраску в присутствии  $\text{JO}_3^-$  и зеленоватую — в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ . В нейтр. среде I дает осадок с  $\text{Ag}^+$ .  $\text{Cl}_2$  обесцвечивает I,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  придают р-рам I соответственно сине-зеленую и коричнево-красную окраску. В щел. среде I, окрашенный в сине-зеленый цвет, медленно восстанавливает  $\text{Au}^{3+}$  до металла, с  $\text{Rh}^{3+}$  дает коричнево-красную окраску, с  $\text{Ir}^{4+}$  при кипячении фиолетовую. На основе полученных данных разработан метод открытия  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  в пробирках или на фильтровальной бумаге. Чувствительность р-ний (pD) в пробирках для  $\text{Sn}^{2+}$  (в 3 н. HCl) 5,0, для  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  (в 2 н. HCl) 5,8 и 6,0 соответственно. В среде 5%-ного NaOH pD для  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  составляет 3,0, 4,7 и 5,0, а на фильтровальной бумаге (в кислой среде) 4,8, 6,4 и 6,3 соответственно. Мешают  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$  и окислители.  $\text{Sn}^{2+}$  в щел. среде можно открывать в присутствии всех катионов. Разработан метод потенциометрич. титрования  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  с использованием Pt-электрода и насыщ. к. э. Титрова-

ние проводят  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  M этанольным р-ром I в атмосфере  $\text{CO}_2$ , прибавив к анализируемому р-ру равный объем 4 н. HCl ( $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$ ) или конц. HCl ( $\text{Sn}^{2+}$ ) при нагревании до 60—65° ( $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ ) или 40—50° ( $\text{Ce}^{2+}$ ). Не мешают  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  (последняя мешает при определении  $\text{Ce}^{2+}$ ). Перед титрованием Ti добавляют еще цитрат K. Возможно раздельное определение  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  в их смеси. Ошибка определения  $\leq 1\%$ .

В. Типцова

5Д51. Ионный обмен в смесях растворителей. I. Распределение урана между спиртовыми растворами минеральных кислот и сильноосновным анионом Даяэкс-1. II. Распределение тория, циркония и титана между спиртовыми растворами минеральных кислот и сильноосновным анионом Даяэкс-1. Korkisch J., Antal P., Hecht F. Ionenaustausch in Lösungsmittelgemischen. I. Über die Verteilung von Uran zwischen mineralischen alkoholischen Lösungen und dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. II. Über die Verteilung von Thorium, Zirkonium und Titan zwischen mineralischen alkoholischen Lösungen und dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1960, 14, № 3—4, 247—250; 251—254 (нем.; рез. англ.). — I. Введение 80%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в сернокислые р-ры  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  вызывает почти 10-кратное увеличение коэф. распределения (KP) U между  $\text{SO}_4$ -формой анионита Даяэкс-1 и жидкой фазой по сравнению с величиной KP для случая поглощения U из водн. р-ров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответствующей конц-ии. Увеличение KP авторы связывают с возрастанием устойчивости сернокислого комплекса U вследствие дегидратирующего действия  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При содержании  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  80% аналогичные изменения KP установлены для сорбции U из солянокислых и (в меньшей мере) азотнокислых р-ров на соответствующих анионных формах смолы. Из 0,6—0,8 н. HCl с добавкой 80%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (конц-ия к-ты рассчитывается на общий объем жидкой фазы) U сорбируется смолкой количественно, что можно использовать для аналитич. целей. В азотнокислых р-рах с добавкой  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  KP очень незначительны, что делает возможным отделение U от Th.

II. KP Th между азотнокислыми р-рами и  $\text{NO}_3$ -формой Даяэкс-1 зависит от конц-ии к-ты и резко возрастает с повышением конц-ии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в жидкой фазе от 40 до 80%. KP Zr в присутствии 80%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  конц-ии  $\text{HNO}_3$  0,4—1,2 н. сохраняет постоянное значение. Указанные различия могут быть использованы для отделения Th от Zr и U. Добавки  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  к солянокислым р-рам незначительно влияют на устойчивость хлоридных комплексов Th, Zr и Ti; KP для всех трех элементов очень малы, что можно использовать для их отделения от U. В сернокислых р-рах с добавкой 80%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  значения KP Th и Ti являются убывающей функцией конц-ии к-ты. В области малых конц-ий к-ты наибольшее стремление к образованию анионных комплексов из исследованных элементов проявляет Th.

Н. Полянский

5Д52. Определение молибдена и вольфрама ацидиметрическим методом. Лазарев А. И. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 935—938. — Проведено потенциометрич. титрование молибдатов и вольфраматов р-рами HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии маннита, глицерина и оксалата с применением литой Sb-чашки в качестве индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Установлено, что при титровании молибдатов резкое изменение pH происходит при pH  $\sim 3,2$ . Добавление комплексообразующих в-в не улучшает результатов титрования. При титровании вольфраматов в присутствии маннита скачок происходит при pH 4,4. Для определения молибденовой к-ты пробу (0,25 г) растворяют в щелочи, не содержащей карбонатов, и разбавляют водой до 50 мл. 10—25 мл этого р-ра нейтрализуют 0,2 н. р-ром HCl до pH 6,7 и титруют 0,2 н. р-ром HCl со скоростью 1 кап-







сят носитель  $\text{AgCl}$  в конц-ии 0,5%. Подробное описание устройства для дистилляции (РЖХим, 1960, № 24, 96211). Пробу нагревают до 2000° в течение 60 сек., процесс дистилляции при этой же т-ре продолжается также 60 сек. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе ИСП-28 в течение 15 сек. при щели 0,015 мм. Градуировочный график построен в координатах  $S$ ,  $C$  по линии  $\text{Cd}$  2288,02 Å. Эталон готовят из чистых  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{CdO}$  растиранием в агатовой ступке в течение 2-х часов. Линия  $\text{As}$  2288,1 Å налагается на линию  $\text{Cd}$ . В качестве контрольной принята линия  $\text{As}$  2349,8 Å. В присутствии  $\text{As}$  пробу обрабатывают конц. р-ром  $\text{HBr}$  и отгоняют  $\text{AsBr}_3$  при 250°. В остатке, вновь переведенном в окислы, определяют  $\text{Cd}$ . Чувствительность анализа 0,05 мкг  $\text{Cd}$  на 1 г в-ва. Ошибка определения  $\pm 10\%$ . Е. Шпильная

5Д65. Открытие иона ртути по реакции с антимонитратом калия. Chinoporos Efthimios. Detection of mercuric ions with potassium antimontartrate. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 10, 1364 (англ.).—Описана качеств. р-ция на  $\text{Hg}^{2+}$ : к 3 мл р-ра, содержащего в 100 мл воды  $\sim 0,1$  г  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии других солей, добавляют при 24° 2 мл р-ра  $(\text{SbO})\text{K}_2\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (2 г в 50 мл воды), подщелачивают разб. р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$  и наблюдают выделение осадка серого цвета, переходящего в серо-черный и в черный при больших конц-иях  $\text{Hg}^{2+}$ . Предполагается, что выделяющийся осадок представляет собой соль, в которой катионом является  $\text{Hg}^{2+}$ , а анионом — внутрикомплексное соединение  $\text{Sb}$  с тарtratом. Е. Кондратьев

5Д66. Комплексонометрическое определение алюминия в магнитных сплавах. Шеянова Ф. Р., Маленская В. П. «Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР», 1960, 11, 243—251.—Для комплексонометрич. определения  $\text{Al}$  в качестве индикатора применен кислотный хром чисто-голубой, образующий с  $\text{Al}^{3+}$  в кипящем р-ре при pH 1—3 фиолетовый комплекс. Переход окраски в конечной точке из фиолетовой в розово-золотистую улавливается только при определенном навыке. В присутствии небольших кол-в  $\text{Cu}^{2+}$  в конечной точке р-р обесцвечивается, что более удобно использовать для индикации конечной точки титрования. Определение  $\text{Al}$  мешают только  $\text{Fe}$  и  $\geq 80$ -кратные кол-ва  $\text{Cu}$ . Метод применен для определения  $\text{Al}$  в  $\text{Mg}$ -сплавах. 0,1—0,15 г анализируемого сплава растворяют в 5—10 мл  $\text{HCl}$  (1:1), прибавляют 25%-ный р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления муты, которую растворяют в 1—2 каплях  $\text{HCl}$  (1:3), вводят 20 мл буферной смеси (pH 2), 0,6 мл 0,1 М р-ра  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 4 капли 0,1%-ного р-ра индикатора, кипятят и, не прекращая нагревания, титруют 0,02 М р-ром комплексона III, стандартизированным в тех же условиях по р-ру алюмокалиевых квасцов, добавленному в кол-ве до 40% к образцу металла.  $\text{Mg}$ . Продолжительность анализа 20—25 мин. Точность метода не уступает гравиметрическому (в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Незначительное систематич. занижение результатов может быть компенсировано введением поправочного коэф. В. Типцова

5Д67. Новый метод гравиметрического определения скандия. Pirtea T. I. Metodă nouă pentru determinarea gravimetrică a scandiului. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 6, 336—338 (рум.).—Установлено, что Na-соль меркаптобензотиазола ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{Na}$ ) (I), применяемого ранее для гравиметрич. определения некоторых элементов (РЖХим, 1958, № 8, 24752, 24761), образует с  $\text{Sc}^{3+}$  белый кристаллич. осадок состава  $\text{Sc}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2\text{OH}$ , нерастворимый в воде и избытке реактива, устойчивый при нагревании до 120° и пригодный для открытия и гравиметрич. определения  $\text{Sc}$ . Наличие в р-ре солей слабых к-т обуславливает осаждение реактива и следовательно мешает определению; в этом случае осадок прокалывают до  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . К 2—10 мл почти нейтр. (pH 5—6) р-ра нитрата, сульфата или хлорида  $\text{Sc}$  (0,008—0,002 г  $\text{Sc}$ ) прибавляют 2—3 мл

свежеприготовленного р-ра I, осадок отфильтровывают через тигель  $\text{G}_3$ , промывают 1%-ным р-ром I, и водой (3 раза по 2—3 мл), высушивают 30 мин. при 110—115° и по охлаждению взвешивают. Осаждение можно выполнять непосредственно в фильтрующем тигле, являясь вначале осадителем, а затем анализируемым р-р. Метод применим также для микроопределения. Для приготовления реактива 1—2 г  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{Na}$  смачивают водой и обрабатывают 0,1 М р-ром  $\text{NaOH}$ , не допуская полного растворения реактива; р-р фильтруют и разбавляют водой до заданной конц-ии. Избыток реактива можно регенерировать высаливанием 10%-ной  $\text{HCl}$ . Б. Маноле

5Д68. Спектрохимическое определение  $\text{La}$  и  $\text{Sc}$  в стандартном образце G-1 методом добавок. Held S. Spectrochemical determination of  $\text{La}$  and  $\text{Sc}$  in standard granite G-1 by the method of addition. «Spectrochim. acta», 1960, 16, № 5, 588—594 (англ.).—Определяют  $\text{La}$  и  $\text{Sc}$  в стандартном образце гранита G-1 методом единичной добавки (I) и методом нескольких добавок (II). В случае I значение коэф.  $b$ , входящего в зависимость  $I = aC^b$ , предполагают равным 0,8—1,2. Если при этом ошибка измерения  $\lg I_a/I_{cp} \leq \leq 0,02$ , то погрешность определения неизвестной конц-ии  $C_x$  должна составлять согласно теоретич. расчету около  $\pm 30\%$ . В случае II коэф.  $b$  и конц-ию  $C_s$  определяют графически. Ошибка в определении  $C_s$  также зависит от точности измерения  $\lg I_a/I_{cp}$  и отношения  $C$  (доб.)/ $C_x$ . Спектры образцов возбуждают при 10 а в дуге постоянного тока. Порошкообразные пробы, смешанные с графитом в отношении 1:2 испаряют из канала графитового электрода глубиной 3 мм диаметром 4,5 мм. Спектры фотографируют призматическим спектрографом E-478 в течение 20 сек. В качестве аналитических выбраны линии  $\text{La}$  3988,52 и  $\text{Sc}$  4023,69 Å. Образцы с добавками готовят для каждого элемента отдельно, так чтобы другой элемент мог служить внутренним стандартом. Величины добавок равны  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$  для  $\text{Sc}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-1}\%$  для  $\text{La}$ . Фотометрирование производят по шкале Зейделя с учетом фона. Найденные конц-ии  $\text{La}$  и  $\text{Sc}$  в граните G-1 равны соответственно  $8 \cdot 10^{-3} \pm 1,6 \cdot 10^{-3}\%$  и  $2 \cdot 10^{-4} \pm \pm 0,4 \cdot 10^{-4}\%$ . При анализе по методу I конц-ии  $\text{La}$  и  $\text{Sc}$  равны  $(5,8—10,5) \cdot 10^{-3}\%$  и  $(1,6—2,8) \cdot 10^{-4}\%$ . Для полуколичеств. измерений метод I более удобен, так как продолжительность анализа вдвое меньше по сравнению с методом II. Причины расхождения полученных результатов с данными анализов других лабораторий не исследовались. Б. Льюис

5Д69. К вопросу о колориметрическом определении церия в магнитных сплавах. Тихонов В. Н. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 124—133.—Изучено влияние pH, кол-в  $\text{H}_2\text{O}_2$  и комплексона III (I) на определение  $\text{Ce}$  в  $\text{Mg}$ -сплавах по р-р-ию окисления комплексоната  $\text{Ce}^{3+}$  р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим фотометрированием окрашенного комплекса  $\text{Ce}^{4+}$ . Установлено, что в аммиачной среде в присутствии I в кол-ве, недостаточном для связывания  $\text{Mg}$ , стабильная оптич. плотность р-ра достигается быстрее, чем в отсутствие  $\text{Mg}$ . Оптимальный pH 9,6—10,0, кол-во  $\text{H}_2\text{O}_2$  7—11 капель 5%-ного р-ра на 0,1—1,0 мг  $\text{Ce}$ . Определение 0,5 мг  $\text{Ce}$  в присутствии 50 мг  $\text{Mg}$  и 1 мл 0,05 М р-ра I не мешает 0,5 мг  $\text{Mn}$ ; в присутствии 2 мл р-ра I — 1 мг  $\text{Mn}$  и в присутствии 8—10 мл I — до 6 мг  $\text{Mn}$ . Мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют экстрагированием его в виде роданида изоамиловым спиртом (либ-ток  $\text{SCN}^-$  окисляют конц. р-ром  $\text{HNO}_3$ ), влияние редукционных элементов (в их присутствии интенсивность окраски комплекса  $\text{Ce}$  уменьшается) устраняют применением метода добавок. В. Типцова

5Д70. Применение тройных новоассоциированных комплексов в химическом анализе. II. Полюрограф-

ческое определение индия. Kopanica Miloslav, Pribil Rudolf. Utilisation of ternary and ion — association complexes in chemical analysis. II. Polarographic determination of indium. «Talanta», 1960, 4, № 3, 158—165 (англ.; реф. нем., франц.). — Изучены условия образования фенантролин-роданидных комплексов In, Cd, Zn, Pb,  $Mn^{2+}$ , Cu, Ni,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al, Th,  $Tl^{+}$ , Bi, U( $5^{+}$ ), Ti,  $UO_2^{2+}$ , Mo( $6^{+}$ ), W( $6^{+}$ ) и Cr( $6^{+}$ ). Установлено, что при pH 3—3,5 Zn, Cd и In образуют комплексы  $Zn(Phen)(SCN)_2$ ,  $Cd(Phen)(SCN)_2$  и  $In(Phen)(SCN)_3$ . В присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) при pH 3 In образует растворимый в воде комплекс с I, в то время как Cd, Zn, Cu и др. образуют фенантролин-роданидные комплексы, экстрагируемые бутанолом. В оставшемся водн. р-ре In может быть определен полярнографически. К анализируемому р-ру прибавляют форматную буферную смесь (pH 3,0), вводят избыток 0,02 M р-ра I и 30%-ный р-р  $NH_4SCN$  до конц-ии 2—3%, затем прибавляют 0,05 M р-р фенантролина до полного осаждения  $M(Phen)_x(SCN)_y$ , вводят равный объем бутанола и перемешивают 3 мин. магнитной мешалкой. Водн. слой отделяют и вновь перемешивают 2 мин. с половинным объемом бутанола. Водн. слой отделяют (органич. слой промывают 5 мл воды), прибавляют 12 мл конц. HCl, 1 мл 1%-ного р-ра глюкозы, разбавляют водой до 50 мл и полярнографируют (р-р устойчив в течение 2 час.). Ошибка определения 3—5% при содержании In 0,05—0,5% и  $\pm 2\%$  при содержании In 0,5—5%. Определению In мешают большие кол-ва Bi и Pb. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 10, 38415. Г. Прохорова

5Д71. О полярнографическом поведении индия в присутствии больших количеств кадмия в хлорсодержащих пирофосфорнокислых растворах. Курбанов Д. И., Русакова М. С. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 7, 67—72. — Разработан полярнографич. метод определения In в присутствии > 1000-кратных кол-в Cd на фоне 19 M  $H_2P_2O_7$ —0,1 M Cl<sup>-</sup> (при содержании Cd > 5 г/л конц-ию Cl<sup>-</sup> необходимо увеличить на расчете 0,1 моль/л Cl<sup>-</sup> на каждые 5 г/л Cd). На указанном фоне In образует четкую волну, соответствующую обратимому восстановлению хлоридного комплекса In с координационным числом 2 до металлич. In. Cd в этих условиях осаждается в виде  $CdCl_2$  и не мешает определению In. In с  $CdCl_2$  не сосаждается. Г. Прохорова

5Д72. Быстрое полярнографическое определение олова в ферровольфраме, металлическом вольфраме и вольфрамовых рудах. Král Stanislav, Rett V. Rychlé polarografické stanovení cinu ve ferrowolfram, kovovém wolfram a wolframových rudách. «Hutn. listy», 1960, 15, № 8, 638—639 (чешск.). — Определение Sn включает переведение пробы в р-р, восстановление  $WO_3$  до  $W_2O_5$  и последующее полярнографирование  $Sn^{2+}$ . 2 г измельченной пробы растворяют в 20 мл  $HNO_3$  (1:1) и миним. кол-ве HF и выпаривают с 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) до появления белых паров. Остаток обрабатывают водой, к полученному р-ру прибавляют 10 мл конц. HCl, 2 г восстановленного железа, нагревают 10 мин. при 60°, прибавляют 10 мл конц. HCl, 2 г железа и еще 10 мл HCl. По окончании восстановления вводят 1 г  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ , 10 мл 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 100 мл, фильтруют и полярнографируют. Продолжительность анализа 20 проб ~100 мин. При анализе руд и концентратов 2 г пробы сплавляют с 5 г  $Na_2O_2$ , плав выщелачивают водой, р-р разбавляют водой до 200 мл и фильтруют. 100 мл фильтрата подкисляют р-ром HCl, упаривают до 50 мл и далее анализируют как указано выше. Н. Туркевич

5Д73. Кислотный хромтемносиний и кислотный хромтемный калий как индикатор при трилонометрическом определении свинца. Стюнкель Т. Б., Михалева З. А. «Тр. Уральского политех. ин-та», 1960, сб. 96, 159—160. — Установлено, что чувствительность

кислотного хрома темно-синего и кислотного хрома синего K к  $Pb^{2+}$  в щел. тартратном р-ре составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $1,3 \cdot 10^{-6}$  г-экв/л соответственно, т. е. на порядок выше, чем для хромогена черного ET-00. При определении Pb в различных материалах (бронза, латунь, Pb-электролит и др.) выделенный осадок молибдата, сульфата, хромата или основного хлорида Pb растворяют при кипячении в нескольких мл 1 M р-ра селетовой соли, 1—2 мл 10%-ного р-ра NaOH и 100 мл воды. В горячий р-р вводят 5 мл аммиачного буферного р-ра, 6—7 капель индикатора и титруют 0,05 н. р-ром комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. Мешающее влияние следовых кол-в соосажденной Cu устраняют введением 2—3 капель 3%-ного р-ра диэтилдитиокарбамината Na.

В. Типцова

5Д74. Спектрофотометрическое определение титана в жаропрочных сплавах. Silverstone N. M., Bach B. V. Spectrophotometric determination of titanium in high — temperature alloys. «Metallurgia», 1960, 62, № 370, 81—82 (англ.). — Описан метод определения Ti, исключающий помехи со стороны Mo, Cr, Fe и V. 0,2 г образца растворяют при нагревании в 5 мл  $HClO_4$  (уд. вес 1,54), выпаривают до появления дыма и отдилюируют 2—3 мин. (для окисления  $Cr(3^{+})$  в  $Cr(6^{+})$ ). По охлаждению разбавляют горячей водой до 100 мл, вводят 1 г  $NH_4Cl$ , немного бумажной массы и 8 мл пиридина, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок, содержащий гидроокись Ti, хорошо промывают горячей 1%-ным р-ром  $NH_4Cl$ , растворяют в кипящей HCl (1:1) и промывают горячей водой, собирая р-р в стакан, в котором производили осаждение. К полученному р-ру добавляют немного бумажной массы и 10 мл 20%-ного р-ра тигликолевой к-ты (связывающей в комплексы Fe, Cr и V), нейтрализуют р-ром  $NH_4OH$  (уд. вес 0,88), вводят сверх этого еще 2—3 мл р-ра  $NH_4OH$ , нагревают до кипения и фильтруют. Осадок промывают горячей промывной жидкостью (20 мл тигликолевой к-ты и 50 мл конц.  $NH_4OH$  растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л). Стакан и осадок промывают 1 раз горячей водой, осадок растворяют в 40 мл кипящей  $H_2SO_4$  (1:3), к полученному р-ру по охлаждению прибавляют 2 мл  $H_2O_2$ , разбавляют водой до 100 мл и спектрофотометрируют при 410 мμ. Метод дает правильные, хорошо воспроизводимые результаты при содержании Ti 1—2%. В. Звенигородская

5Д75. Титриметрическое определение титана в диоксидах титана и в титановых рудах. Суй Ю-хэи. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 3, 52—53 (кит.). — Описан метод определения Ti титрованием р-ром  $Fe^{3+}$  с использованием в качестве восстановителя металлич. Al. 0,2 г руды смешивают в фарфоровом тигле с 4—5 г  $K_2S_2O_7$ , насыпают сверху слой  $K_2S_2O_7$ , закрывают тигель крышкой и нагревают до образования прозрачного сплава и полного растворения черных крупинок. По охлаждении плав опрыскивают 5—6 каплями конц.  $H_2SO_4$  (чтобы к-та пропитала твердый р-р), затем тигель переносят в колбу емк. 300 мл, прибавляют 50—60 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  и растворяют плав при слабом нагревании. Р-р переносят в конич. колбу емк. 500 мл, прибавляют 20 мл конц. HCl и 3 г металлич. Al и сразу же закрывают колбу резиновой пробкой с затвором, наполненным 2%-ным р-ром  $NaHCO_3$ . Колбу нагревают до полного растворения Al, охлаждают в струе воды, затвор снимают, остаток р-ра  $NaHCO_3$  сливают в конич. колбу, вводят 5 мл 50%-ного р-ра  $NH_4SCN$  и сразу же титруют р-ром железно-аммонийных квасцов до появления красной окраски.

М. Богачихин

5Д76. Методы разделения и определения ниобия и таланта. Münchow P. Die Methoden zur Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal. «Chemiker-Ztg», 1960, 84, № 15, 490—494 (нем.). — Критический обзор. Библ. 153 назв.



5Д77. Приготовление раствора дифениламина для определения ванадия. Aiba Katsumi, Tani Takeo. «Бунсё кангаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 4, 363—365 (японск.).—Изучены условия фотометрич. определения V при помощи дифениламина. Установлено, что точные результаты получаются при определении 0,01—0,15% V в присутствии 100 мг Fe<sup>3+</sup>, 30 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), 20 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 5 мл 0,006%-ного этанольного p-ра дифениламина в 100 мл анализируемого p-ра. Фотометрирование проводят со светофильтром S57 в 30-мм кюветах. А. Петренко

5Д78. Определение следовых количеств хрома в уране. Huart A. Dosage de traces de chrome dans l'uranium. «Rapp. CEA», 1959, № 1230, 19 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Описан фотометрич. метод определения Cr в уране при помощи дифенилкарбазида (светопоглощение измеряют при 540 мμ). После разложения пробы азотной к-той полученный p-р переводят в хлорнокислый и Cr<sup>3+</sup> окисляют при кипячении перманганатом. Избыток окислителя удаляют соляной к-той. При содержании Cr в уране 0,5—15 ч. на 1 млн. правильность определения составляет ±0,5 ч. на 1 млн. В. Звенигородская

5Д79. Определение молибдена на фоне нитрилотриуксусной кислоты методом производной полярграфии. Применение к растворам смеси окислов тория и урана. Manning D. L., Ball R. G., Menis Oscar. Determination of molybdenum in nitrilotriacetic acid medium by derivative polarography. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 10, 1247—1250 (англ.).—Разработан полярграфич. метод определения Mo методом производной полярграфии на фоне 0,15 M нитрилотриуксусной к-ты (pH 3,0). В указанных условиях Mo образует 4 волны с E<sub>1/2</sub> —0,22, —0,35, —0,48 и —0,65 в (относительно насыщ. к. э.), последняя волна наиболее пригодна для аналитич. целей. Кулонометрич. и спектрофотометрич. методами установлено, что три первые волны соответствуют необратимому восстановлению комплексов Mo(6+), последняя — восстановлению Mo(5+). Определению 70 γ Mo в 10 мл p-ра не мешают 80 γ Cr(6+), 100 γ Cu<sup>2+</sup>, 100 γ Ni<sup>2+</sup>, 25 мг Th, 1 мг U(6+) и 500 γ Fe<sup>3+</sup>. Воспроизводимость определений 6%. Г. Прохорова

5Д80. Применение амперометрии в кинетических методах количественного анализа. I. Каталитическое определение малых количеств молибдена. Jędrzejewski Włodzimierz. Zastosowanie amperometrii w kinetycznych metodach analizy ilościowej. I. Katalityczne oznaczanie małych ilości molibdenu. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 207—214 (польск.; рез. нем.).—См. РЖХим, 1960, № 8, 30484.

5Д81. Спектрофотометрическое определение урана при помощи роданида аммония в среде этилацетат — ацетон — вода. Nucleux M., Dessapt P. Dosage colorimétrique de l'uranium par le thiocyanate d'ammonium en milieu acetate d'éthyle — acetone — eau. «Rapp. CEA», 1959, № 1087, 22 p., ill. (франц.; рез. англ.).—Разработанный метод включает экстрагирование U этилацетатом из кислого p-ра, содержащего Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, восстановление Fe<sup>3+</sup> p-ром SnCl<sub>2</sub> и последующее спектрофотометрирование (при 365 мμ) роданидного комплекса U в среде этилацетат — ацетон. Объем водн. фазы должен составлять 4 мл, содержание U 400—4000 γ. Если конц-ия к-ты неизвестна, пробу выпаривают досуха и растворяют в 4 мл HNO<sub>3</sub> (1:1). Щел. p-ры предварительно нейтрализуют. Органич. в-ва разрушают хлорноватистой к-той. Параллельно ведут анализ трех проб: анализируемой, контрольной и контрольной с добавлением 600 γ U. К каждой пробе прибавляют по 30 мл p-ра Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (960 г/л), по 40 мл этилацетата, экстрагируют 3 мин. в автоматич. экстракторе в колбах емк. 100 мл, затем в тех же колбах центрифугируют 3 мин. и охлаждают до ~20°. Из каж-

дой колбы отбирают по 10 мл экстракта (причем из анализируемой пробы и пробы с добавлением U отбирают по 2 аликвотные порции, вторые аликвотные порции служат контрольными p-рами на смеси в анализируемом p-ре), прибавляют по 2 мл p-ра SnCl<sub>2</sub> (10 г SnCl<sub>2</sub> и 4 мл конц. HCl разбавляют ацетоном до 100 мл), выдерживают несколько минут, вводят по 5 мл 50%-ного p-ра NH<sub>4</sub>SCN (в контрольные p-ры, не содержащие U, NH<sub>4</sub>SCN не прибавляют) и ацетон до ~24 мл (после добавления ацетона появляется муть, исчезающая при взбалтывании), охлаждают до 20°, разбавляют ацетоном до 25 мл и спектрофотометрируют при 365 мμ, спустя 10 мин. после добавления роданида. При вычислении суммируют по два результата контрольных анализов, вычитают полученный результат из оптич. плотности, найденной для анализируемого p-ра, и определяют содержание U по калибровочному графику. Описанный метод дал вполне удовлетворительные результаты при определении U в различных p-рах и минералах. В. Звенигородская

5Д82. Полярграфический анализ. II. Полярграфическое поведение урана в растворах фосфорной кислоты. Issa I. M., Issa R. M., Shalaby L. A. Polarographic Analysis. II. Polarography of uranium in sulphate solutions. III. Polarographic behaviour of uranium in phosphoric acid solutions. «Z. analyt. Chem.», 1960, 176, № 4, 250—256, 257—264 (англ.).—II. Изучено полярграфич. поведение U(6+) на капельном Hg-электродe на фоне 0,01—6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что в 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> U(6+) образует 3 волны, соответствующие восстановлению U(6+) → U(5+), U(5+) → U(4+) и U(4+) → U(3+). При увеличении конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 0,055 M, а также при прибавлении Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или сульфосалициловой к-ты 2-я волна смещается в область отрицательных потенциалов вследствие образования комплекса U(5+) и сливается с 3-й волной. В 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или в присутствии комплексона III 2-я волна смещается в область положительных потенциалов и сливается с 1-й волной, образуя волну, соответствующую восстановлению U(6+) до U(5+) и U(4+). Диффузионный ток этой волны при —0,6 в возрастает при увеличении конц-ии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 1 M, а затем уменьшается вследствие повышения вязкости p-ра и образования комплекса с малым коэф. диффузии. Волна U на фоне 1 и 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> пригодна для определения U при конц-ии 0,5—4 ммоль/л.

III. Изучено полярграфич. поведение U(6+) на капельном Hg-электродe на фоне 0,1—10 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Установлено, что в слабых конц-иях U(6+) образует одну волну. При конц-ии U > 0,5 ммоль/л появляется минимум вследствие образования пленки нерастворимого фосфата U(3+) на поверхности электрода. Потенциал появления минимума смещается в область менее отрицательных потенциалов с увеличением конц-ии U; в присутствии желатинны (I) минимум появляется при более высокой конц-ии U, чем в отсутствие I. Диффузионный ток при —0,6 в пропорционален конц-ии U в интервале 0,5—3 ммоль/л. E<sub>1/2</sub> смещается в область менее отрицательных потенциалов с увеличением конц-ии U. В 0,6 и 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> U образует 2 волны с E<sub>1/2</sub> = —0,12 и —0,38 в; природа 2-й волны не установлена. При увеличении конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или при прибавлении I вновь наблюдается одна волна восстановления U(6+) до U(4+). При высоких конц-иях U на волне появляется максимум второго рода, который исчезает при прибавлении I. Высота волны пропорциональна конц-ии U в 2, 5 и 10 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; при прибавлении I высота волны снижается. E<sub>1/2</sub> с увеличением конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> смещается в область менее отрицательных потенциалов и в 10 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> волна U начинается от 0 в. Коэф. диффузии фосфатного комплекса U зависит от конц-ии H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и в 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> имеет значение 6,25 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/сек в от-

сутствие I  
Сообщ. I с  
5Д83. По  
рографии с  
J. R. Estima  
J. Electro  
рез. фран  
в рудах с  
Установле  
2 волны, 1  
U. Линейн  
блюдается  
ны не зави  
Определе  
As, Bi, Zn,  
нее Cu<sup>2+</sup>  
более высо  
мощью NH  
при соотно  
восстанавл  
малые ко  
дольные б  
5Д84. М  
урана в р  
Возепа  
rudach me  
5, № 2, 27  
водят на  
трехлизо  
20 м. Спе  
при 6 а. Э  
типально;  
50 мм с в  
ний элект  
располага  
надева в  
говой про  
спортером  
того пор  
дарта вво  
2 мин. А  
4086,025  
в в кос  
конц-иях  
серийных

5Д85.

Малые  
н-и. труб  
деления F  
рич. мето  
разбавле  
Для спл  
строить к  
жание ко  
группы с  
p-р. 0,1 г  
HNO<sub>3</sub> уд.  
разбавля  
прибавля  
NH<sub>4</sub>SCN,  
светофил  
леза реко  
№ 126а).  
ты опреде  
тельно со  
ния. Про

5Д86.

фил. Част  
и трехвал  
J. F. W., L

нем из  
отби-  
пор-  
в ана-  
SnCl<sub>4</sub>  
ном до  
ят по  
ры, не  
тон до  
и муть,  
до 20°  
триру-  
и рода-  
плоты  
результ-  
уемо-  
сочес-  
ельство-  
ичных  
одская  
рогра-  
ой кие-  
A. Pola-  
in of ura-  
Chem.,  
ауучено  
ном Нг-  
о, что в  
ствую-  
U(4+)  
SO<sub>4</sub> до  
сульфо-  
сть от-  
ования  
0,25 M  
волна  
галов и  
ствую-  
U(4+).  
зраста-  
затем  
р-ра и  
рфузии.  
и опре-  
на ка-  
а. Уста-  
образует  
являет-  
раство-  
электро-  
область  
ичением  
мум по-  
в отсут-  
риона-  
1/2 сме-  
ициалов  
U обра-  
природа  
конц-ии  
ируется  
). При  
аксимум  
ления I  
2, 5 и  
ны сни-  
жается  
в 10 M  
дфузии  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
ек в от-

существование I и  $5,50 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек в присутствии 0,005% I. Сообщ. 1 см. РЖХим, 1960, № 20, 80712. Г. Прохорова 5Д83. Определение урана в рудах методом полярографии с переменным током. Вreyer B., Beevers J. R. Estimation of uranium in ores by a. c. polarography. J. Electroanal. Chem., 1960, 1, № 5, 345—350 (англ.; реф. франц., нем.).—Разработан метод определения U в рудах с помощью полярографии с переменным током. Установлено, что UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> на фоне 0,5 M HClO<sub>4</sub> образует 2 волны, 1-я из которых пригодна для определения U. Линейная зависимость силы тока от конц-ии U наблюдается в интервале  $4 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$  M, высота волны не зависит от конц-ии HClO<sub>4</sub> в интервале 0,3—0,7 M. Определение  $1 \cdot 10^{-3}$  M U не мешают  $5 \cdot 10^{-4}$  M Pb, As, Bi, Zn, Ni, Mn, Co, Ca, Mg,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а также Cu<sup>2+</sup> при соотношении Cu<sup>2+</sup>:UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ≤ 1:1 (при более высоком содержании Cu UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> осаждают с помощью NH<sub>4</sub>OH и осадок растворяют в HClO<sub>4</sub>) и Fe<sup>3+</sup> при соотношении Fe<sup>3+</sup>:UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ≤ 10:1 (избыток Fe<sup>3+</sup> восстанавливают до Fe<sup>2+</sup> с помощью NH<sub>2</sub>OH). Даже малые кол-ва Sb, Ti и Mo мешают определению U и должны быть предварительно отделены.

Г. Прохорова 5Д84. Быстрое спектрографическое определение урана в рудах методом просвечивания. Strzyżewska Bożena. Szybkie spektrograficzne oznaczenie uranu w rudach metodą przesycu. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 277—281 (польск.; реф. англ.).—Анализ производят на спектрографе ИСП-5 с камерой УФ-84 при трехканальной системе освещения и при ширине щели 20 м. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 6 а. Электроды из электролитич. меди ставят вертикально; верхний электрод сделан из трубки длиной 50 мм с внешним диам. 6 мм и внутренним 4 мм. Нижний электрод — плоский заточенный пруток диам. 5 мм располагают в 4 мм от верхнего. На верхний электрод надевают воронку, через которую проба высыпается в дуговой промежуток. Порошок в воронку подают транспортером. Проба состоит из 80 мг руды, 60 мг графитового порошка и 40 мг K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Для внутреннего стандарта вводят 0,3% Mo и V. Спектры фотографируют 2 мин. Анализ производят по линиям U 4090,14, Mo 4086,025 или V 4090,6. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, lg C. Метод пригоден при конц-иях U 0,001—0,2% и может быть применен для серийных анализов. Коэф. вариации ~6,1%.

Е. Шпитальский 5Д85. Быстрый фотокolorиметрический метод определения железа в сплавах на никелевой основе. Мальцев В. Ф. «Бюл. научно-техн. информ. Укр. н.-т. труб. ин-т», 1959, № 6—7, 186—189.—Для определения Fe в сплавах на Ni-основе применен фотометрич. метод с использованием NH<sub>4</sub>SCN. При большом разбавлении р-ра собственная окраска Ni<sup>2+</sup> не мешает. Для сплавов, содержащих >15% Cr рекомендуется строить калибровочный график на фоне Cr<sup>3+</sup>, содержание которого соответствует среднему для данной группы сплавов, или добавлять Cr<sup>3+</sup> в контрольный р-р. 0,1 г сплава растворяют в 10 мл смеси к-т (1 ч. HNO<sub>3</sub> уд. в. 1,4 + 1 ч. HCl уд. в. 1,19 + 1 ч. воды) и разбавляют водой до 100 мл. К 5 мл полученного р-ра прибавляют 20 мл HNO<sub>3</sub> (1:4), 25 мл 4%-ного р-ра NH<sub>4</sub>SCN, взбалтывают и фотометрируют с зеленым светофильтром в 10-мм кюветках. Стандартный р-р железа рекомендуется готовить из железа Армо (С. О. № 126а). При содержании железа 0,2—4,0% результаты определения Fe фотометрич. методом удовлетворительно совпадают с данными титриметрич. определения. Продолжительность определения 15 мин.

В. Звенигородская 5Д86. Количественная неорганическая хроматография. Часть V. Разделение и определение ионов двух- и трехвалентного железа. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Nickless G., Hanson P. Quantitative inor-

ganic chromatography. Part V. The separation and determination of ferrous and ferric iron. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 2, 108—116 (англ.).—Разработан метод, основанный на избирательном извлечении Fe<sup>3+</sup> при фильтровании солянокислого анализируемого р-ра через колонку с Cl-формой Амберлита IRA-400 и последующем вымывании сорбированного катиона 0,5 M р-ром HCl. Указанный анионит практически не сорбирует Fe<sup>2+</sup> из 4 M HCl, но сильно поглощает Fe<sup>3+</sup>; коэф. разделения в этих условиях равен 40. Анализируемый р-р, 4 M относительно HCl, вводят в колонку диам. 1,5 см, заполненную 10 см-слоем смолы Амберлит IRA-400 с размером зерен 90—100 меш и предварительно промытую 1 н. р-ром HNO<sub>3</sub>, водой и 4 M р-ром HCl. Затем колонку промывают 4 M р-ром HCl (25 мл) со скоростью 0,25 мл/см<sup>2</sup> мин и, количественно удалив Fe<sup>2+</sup>, десорбируют Fe<sup>3+</sup> пропусканием 25 мл 0,5 M HCl. В аликвотных порциях фильтратов определяют Fe фотометрированием его в виде комплекса с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой (РЖХим, 1958, № 23, 77274). Продолжительность анализа 1 час. Наибольшую точность метод дает при отношении Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> = 1:1 и содержании каждого компонента 5—20 мг. В присутствии избытка Fe<sup>2+</sup> происходит его частичное аутоокисление, обуславливающее заметные положительные ошибки при определении Fe<sup>3+</sup> (20% при отношении Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> = 40:1). При элюировании 3 M р-ром HCl ошибки значительно уменьшаются, но емкость колонки по отношению к Fe<sup>3+</sup> становится очень малой. Часть IV см. РЖХим, 1959, № 24, 86039.

Н. Полянский 5Д87. Открытие ионов двух и трехвалентного железа с помощью фенола и перекиси водорода. Гейн Л. Г. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 148—158.—Изучена р-ция окисления фенола р-ром H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, сопровождающаяся появлением буро-коричневой окраски. Установлено, что скорость р-ции повышается с увеличением т-ры и понижением кислотности р-ра. Аналогично р-цию окисления фенола ускоряют Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>. По каталитич. активности эти катионы располагаются в ряд Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Al<sup>3+</sup> > Cr<sup>3+</sup>. Каталитич. активность Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> возрастает в присутствии Cu, Cr и особенно Al. Активность Al и Cr возрастает, а Cu понижается в присутствии Fe. Изученная р-ция использована для открытия Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. К 0,09 мл 5%-ного водн. р-ра фенола прибавляют 1 каплю (0,03 мл) анализируемого р-ра и каплю 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В присутствии Fe развивается буро-коричневая окраска (если окраска не появляется в течение 6 мин, р-р нагревают 2 мин. на кипящей водяной бане). При содержании Fe < 0,01 мк анализируемой смеси добавляют 1 каплю 0,01 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Интенсивность окраски сравнивают с контрольным опытом. Чувствительность р-ции 1 γ Fe в капле анализируемого р-ра, а в присутствии Al<sup>3+</sup> — 0,1 γ. Открытию Fe не мешают Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>; мешают анионы VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, J<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, JO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В случае выполнения р-ции при нагревании мешают также Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>. Л. Гузеева

5Д88. Спектрофотометрическое определение кобальта с помощью минеральных кислот. Yamamoto Yuroku, Tabushi Masayuki, Kitagawa Toyokichi, Shigematsu Tsunenobu. Spectrophotometric determination of cobalt by mineral acid. «Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.», 1960, 38, № 4, 313—317 (англ.).—Изучено светопоглощение р-ров Co<sup>2+</sup> в среде HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl. Установлено, что р-р Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в воде, HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеют один и тот же максимум светопоглощения (при 510 мμ), характерный для аква-иона, который в присутствии HCl смещается к 523 мμ. При конц-ии HCl > 4—5 н. появ-

ляются еще 3 максимума при 625, 660 и 685 мμ. Увеличение конц-ии HCl приводит также к появлению максимума светопоглощения при 395 мμ. Светопоглощение р-ров, начиная с определенной конц-ии HCl, уменьшается, что связано с влиянием на комплексобразование не только конц-ии Cl<sup>-</sup>, но и конц-ии H<sup>+</sup>. На основе полученных данных разработан спектрофотометрич. метод определения Co в виде акво- или хлорокомплекса. Закон Бера соблюдается при конц-ии Co 0,05—0,3 моль/л. В среде HCl кислотность поддерживают постоянной (6 M). Метод мало чувствителен, но прост в выполнении и при анализе конц. р-ров Co может давать достаточно точные результаты.

В. Типцова  
5Д89. Определение кобальта в форме вольфрамата и селенита методом кондуктометрического титрования. Deshmukh G. S., Anand V. D., Vishwanath A. K. Titolazione conduttometrica del cobalto come tungstato e selenito. «Ann. chimica», 1960, 50, № 3—4, 439—444 (итал.).—Кондуктометрическое титрование выполнено в ячейке типа LBR/B (Wissenschaftliche Technische Werkstätten). К р-ру CoCl<sub>2</sub> прибавляют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH до конц-ии 50%, перемешивают магнитной мешалкой, регистрируют первоначальную электропроводимость (Э) р-ра и титруют р-ром Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рН 9,4). Конечная точка титрования соответствует молярному соотношению Co:W, равному 1:1. При прямом титровании осаждается CoWO<sub>4</sub> и образуется NaCl; вследствие большей подвижности Na<sup>+</sup> по сравнению с Co<sup>2+</sup>, Э в конце осаждения возрастает. При обратном титровании Э возрастает с самого начала титрования вследствие большей подвижности Cl<sup>-</sup> по сравнению с WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. При титровании Co<sup>2+</sup> р-ром Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> к р-ру Co<sup>2+</sup> прибавляют CH<sub>3</sub>OH до конц-ии 50%. Мол. соотношение Co:Se в образующемся продукте составляет 1:1. Обратное титрование при титровании р-ром SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> невыполнимо, что, по-видимому, связано с равенством подвижностей ионов. Т. Левин

5Д90. О хроматографическом выделении нитрозоселевого комплекса кобальта. Суйт А. Х. В сб. «Хроматография, её теория и применение». М., АН СССР, 1960, 445—449.—Предложен метод хроматографич. отделения комплекса Co с нитрозо-R-солью (I) от мешающего его фотометрич. определению избытка I, основанный на совместном поглощении компонентов колонкой с хроматографич. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и последующем вымывании I р-ром HNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub>. Перед использованием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должна быть освобождена от сильно сорбирующихся примесей, например воднорастворимых сульфатов, что достигается обработкой продажного продукта смесью 9 объемов 2 н. HNO<sub>3</sub> и 1 объема 10%-ного NH<sub>4</sub>OH. Для выполнения анализа к 15 мл анализируемого р-ра прибавляют цитратную буферную смесь до слабощел. р-ции и 2 мл 0,5%-ного р-ра I, смесь нагревают на кипящей водяной бане 20—30 мин., прибавляют HNO<sub>3</sub> (1:1) до перехода окраски в оранжевую и нагревают еще 5 мин. для окончательного перевода Fe, Ni и Cu в катионные формы, не сорбируемые Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученную смесь пропускают со скоростью 3 мл/мин через колонку диам. 12 мм, заполненную 2-см слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером зерен 0,03—0,1 мм. После промывания колонки водой десорбируют I, пропуская нагретую до 80° 1 н. HNO<sub>3</sub> или лучше 0,25 н. NaNO<sub>3</sub>. Затем вымывают красную зону комплекса Co с I, пропуская через колонку 0,2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 0,1 мл/мин. Филтрат разбавляют до 10 мл р-ром H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и фотометрируют с violetным светофильтром M-50. Регенерацию осуществляют промыванием колонки 5 мл смеси 9 объемов 2 н. HNO<sub>3</sub> и 1 объема 10%-ного NH<sub>4</sub>OH, а затем 15 мл воды, 5 мл 1 н. HNO<sub>3</sub> и снова 15 мл воды. Таким образом одну колонку удается использовать 6—8 раз. Н. Полянский

5Д91. Спектрофотометрическое определение никеля с помощью минеральных кислот. Shigematsu

Tsunenobu, Yamamoto Yuroku, Tabushi Masayuki, Kitagawa Toyokichi. Spectrophotometric determination of nickel by mineral acid. «Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.», 1960, 38, № 4, 307—312 (англ.).—Изучено светопоглощение р-ров Ni<sup>2+</sup> в среде HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и CH<sub>3</sub>COOH. Установлено, что р-ры Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в воде, HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеют максимум поглощения при 394, 650, 718 и 1138 мμ, характерные для акво-иона, которые смещаются в присутствии CH<sub>3</sub>COOH и особенно HCl в более длинноволновую область спектра. Наблюдаемый бато- и гипохромный эффект возрастает с увеличением конц-ии к-т. Разработан спектрофотометрич. определение Ni в виде акво- или хлорокомплексов. Закон Бера (при 394, 650, 718 и 1138 мμ) соблюдается для конц-ий Ni 0,05—0,3 моль/л. Метод прост и может быть применен для анализа конц. р-ров Ni.

В. Типцова  
5Д92. Определение иридия в платине активационным методом. Jowanovitz Lloyd S., McNatt Fred B., McCauley Robert E., Martin Don S., Jr. Neutron activation analysis for iridium in platinum. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 10, 1270—1272 (англ.).—Разработан активационный метод определения Ir в платине с предварительным хим. разделением. Образец металлич. платины (< 100 мг) и эталон (0,5—10 мг свежееосажденного IrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) облучают в реакторе в течение 12—24 час. и охлаждают 2—7 дней. Платину растворяют в царской водке, р-р дважды выпаривают досуха с HCl, вводят (в качестве носителя) 30—50 мг Ir в виде Ir<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, прибавляют HCl до конц-ии 6 н. и дважды экстрагируют Au этилацетатом, насыщенным 6 н. HCl. После удаления Au осаждают IrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, фильтр с осадком заворачивают в Al-фольгу и измеряют активность Ir<sup>192</sup> (T<sub>1/2</sub> 74 дня) на γ-спектрометре (пик 300 кэв). К р-ру прибавляют еще 40 мг носителя и еще 1—2 раза производят осаждение IrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Для проверки эффективности разделения Pt и Ir измеряют активность каждого осадка. После отделения Ir в аликвотной порции р-ра восстанавливают Pt в металла, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, взвешивают и измеряют активность Pt<sup>196m</sup> (этот изотоп может служить внутренним стандартом при определении Ir, но применение внешнего эталона более надежно). Эталон (IrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) после облучения растворяют в горячей HBr и определяют Ir колориметрически (РЖХим, 1956, № 2, 75306). Аликвотную порцию р-ра наносят на фильтровальную бумагу, сушат и измеряют активность. Самопоглощение и рассеивание можно не учитывать. Метод применен для анализа различных образцов платины. Стандартное отклонение при содержании Ir 0,04 г на 1 млн. составляет ~10%. Э. Чудин

5Д93. Определение малых количеств водорода в гелии. Дацкевич А. А., Жигачева Л. П., Краснова Г. В., Липицкая М. Д., Латухова А. И., Мошинская М. Б. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 9, 1082—1083.—Для определения содержания H<sub>2</sub> в гелии применен метод адсорбционно-проявительной хроматографии с использованием прибора ХТ-20 (РЖХим, 1959, № 21, 74748), причем режим детектора поддерживается так, что H<sub>2</sub> определяют по теплопроводности, а He — по теплопроводности. Анализ проводят при комнатной t-ре или при —35° (в дальнейшем в скобках указаны условия анализа при низких t-рах). В качестве сорбента в обоих случаях применяли углерод СКТ, в качестве газа-носителя — воздух. Прочие условия анализа: металлич. колонка диам. 6 мм, длиной 6 м; (полихлорвиниловая, диам. 6 мм, длиной 10 м), продолжительность анализа 6 мин. (8 мин.), объем пробы 1-мл (5 мл), чувствительность определения H<sub>2</sub> 0,5%, (0,05%). Результаты определения H<sub>2</sub> сравниваются с данными, полученными при сжигании CuO. В. Аппар

5Д94. не VII. часть бод дистилля Маса та рап Ана англ.).—1 млн.) в смеси HCl ния парог определе Дистилля нонов пр может п зультаты вании р- определе кроме фт 68189. 5Д95. тализатор дуктомет еld E. V. catalyst «Analyst. франц., н гося на и пользование гревает и в CO<sub>2</sub>, по Содержан проводного иона прово циду мос ления, к устройств ста в пле сопротивл можно эл по проба вании анал яют элек определе лет ± 0, 5Д96. азид-ново the estim 1960, № 3 метод оп ствни N<sub>2</sub> избыток к зованию и тламнина стели. О ной азид- проводят в Na-форм N<sub>2</sub> ввол 10—4 м) 0,01 г. HCl живают 3 ншего 0, 60%-ного лет 10 м. 20 г буры и фотомет по опреде р-ром AgN 5Д97. посредств ton Ant Harvey mination Chem., 19



5Д94. Определение примесей в металлическом уране. VII. Фотометрическое определение следовых количеств бора в металлическом уране после отделения его дистилляцией в виде борметилового эфира. Suzuki Masami, Takeuchi Tsugio, «Бунсэки кагаку, Jap. Anal. Chem.», 1960, 9, № 7, 592—596 (японск.; рез. англ.).—Разработан метод определения В (0,1—0,5 ч. на 1 млн.) в уране. Анализируемый образец растворяют в смеси HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, р-р выпаривают с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появления паров. В отгоняют в виде борметилового эфира и определяют фотометрически с помощью куркумина. Дистилляция 0,1—0,4 у В в отсутствие посторонних ионов проходит количественно, а в присутствии U может привести к потере до 10% В. Заниженные результаты получаются также при длительном выпаривании р-ра с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Метод может быть применен для определения В в разнообразных урановых объектах, кроме фторида. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 17, 69189.

По резюме авторов  
5Д95. Определение углерода на непроводящих катализаторах методом индукционного нагрева и кондуктометрии. Fox R. J., Robinson J. W., Seefield E. W. Determination of carbon on non-conducting catalysts by induction heating conductometric method. «Analyst. chim. acta», 1960, 23, № 4, 328—332 (англ.; рез. франц., нем.).—Для определения углерода, находящегося на поверхности непроводящих катализаторов, используемых в нефтехим. промышленности, пробу нагревают в ВЧ-печи в токе O<sub>2</sub>. При этом С переходит в CO<sub>2</sub>, поглощаемый в дальнейшем р-ром Ba(OH)<sub>2</sub>. Содержание С определяют по уменьшению электропроводности р-ра Ba(OH)<sub>2</sub>. Кондуктометрич. измерение проводят с помощью схемы, собранной по принципу моста. В нее входят два постоянных сопротивления, измерительная ячейка и аналогичная по устройству ячейка сравнения. Для балансировки моста в плечо ячейки сравнения включают переменное сопротивление. Балансировку схемы производят с помощью электронно-лучевой трубки. Прибор калибруют по пробам с известным содержанием CO<sub>2</sub>. При нагревании анализируемой пробы и стандарта к ним добавляют электролитич. Fe и Sn в отношении 1:1. При определении 0,07% С стандартное отклонение составляет ± 0,007%.

В. Маркин  
5Д96. Колориметрический метод определения азид-ионов. Staples P. J. A colorimetric method for the estimation of azide ions. «Chemistry and Industry», 1960, № 39, 1210—1211 (англ.).—Разработан косвенный метод определения N<sub>3</sub><sup>-</sup>, основанный на взаимодействии N<sub>3</sub><sup>-</sup> в кислой среде с известным кол-вом NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, избыток которого определяют фотометрически по образованию р-ра HClO<sub>4</sub> в 500 мл воды, через 5 мин. вводят 10 мл р-ра, содержащего 0,1 г α-нафтиламина и 20 г буры в 1000 мл воды, разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют при 475 мμ. > 0,01 моль/л N<sub>3</sub><sup>-</sup> можно определять потенциометрич. титрованием 0,05 н. р-ром AgNO<sub>3</sub> при pH 4,5.

В. Типцова  
5Д97. Спектрофотометрическое определение азидов посредством перхлората трехвалентного железа. Anton Anthony, Dodd Jack G., Harvey Jack G., Harvey Aubrey E., Jr. Spectrophotometric determination of azide with ferric perchlorate. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 9, 1209—1210 (англ.).—На искусств.

р-рах, содержащих NaN<sub>3</sub>, разработан фотометрич. метод определения N<sub>3</sub><sup>-</sup>, относительная ошибка которого ≤ 6%. Пробу с содержанием 3—10 мг азидов вносят в стеклянный стакан с 25 мл 0,011 М р-ра Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и 25 мл воды, устанавливают pH р-ра 2,2, 0,1 н. р-ром HClO<sub>4</sub> или 0,1 н. р-ром NaOH (не содержащим карбонатов), встряхивают, разбавляют водой до 90 мл, количественно переносят в мерную колбу емк. 100 мл, доводят до метки и фотометрируют при 454 мμ относительно р-ра Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> не мешают определению при конц-ии до 50 мг в 100 мл, SCN<sup>-</sup> мешает при конц-ии > 1 мг в 100 мл.

Б. Колоколов

5Д98. Непрерывное автоматическое определение нитратов в присутствии аммония и мочевины. Cattanago Eugene W. Continuous automatic chemical analysis of nitrate in the presence of ammonia and urea. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 87, № 2, 808—812 (англ.).—Разработан непрерывный автоматич. метод определения NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в р-рах, получаемых при произв. азотистых удобрений, основанный на р-ции NO<sub>3</sub><sup>-</sup> с Fe<sup>2+</sup> в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с образованием FeNO<sub>3</sub>, последующем окислении избытка Fe<sup>2+</sup> р-ром KMnO<sub>4</sub> и фотометрировании избытка MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, конц-ия которого тем выше, чем выше конц-ия NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в исходном р-ре. Анализируемый р-р с помощью пропорционального насоса (ПН) подается со скоростью 0,32 мл/мин в смеситель, в который тем же ПН подается 15%-ный р-р NaCl со скоростью 1,2 мл/мин (добавление NaCl необходимо для устранения мешающего влияния мочевины). Оба р-ра перемешиваются в смесителе, пропускаемом воздуха и поступают в диализатор, в который с другой стороны полупроницаемой перегородки тем же ПН подается 1 н. р-р FeSO<sub>4</sub> со скоростью 2,0 мл/мин. Т-ра в диализаторе поддерживается в пределах 36,9—37,1° (для обеспечения постоянной скорости диализа). Первичный р-р удаляется, а р-р FeSO<sub>4</sub> поступает в смеситель, в который с помощью ПН подается 50%-ный р-р H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 2,5 мл/мин. Оба р-ра после смешения (за счет пропуска воздуха) поступают в нагреватель, обеспечивающий повышение т-ры р-ра до 95°. По выходе из нагревателя к нагремому р-ру с помощью ПН прибавляется 0,5 н. р-р KMnO<sub>4</sub> со скоростью 1,2 мл/мин. После смешения (за счет пропуска воздуха) смесь поступает в проточную кювету фотоэлектрорегистратора для измерения оптич. плотности (в области 575 мμ, величина которой регистрируется самописцем. Калибрование прибора проводят с применением стандартных р-ров NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. При определении NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в р-рах, содержащих 0,5—2,0% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ошибка < 3,5%. Присутствие мочевины и солей аммония определению не мешает.

А. Немодрук

5Д99. Спектрофотометрическое определение фосфата с применением хлорантата лантана. Hayashi Kiyoko, Danzuka Taeko, Ueno Keihei. Spectrophotometric determination of phosphate using lanthanum chloranilate. «Talanta», 1960, 4, № 4, 244—249 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан косвенный спектрофотометрич. метод определения PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> с применением хлорантата La, аналогичный описанному ранее методу определения F<sup>-</sup> (РЖХим, 1960, № 22, 88334), основанный на р-ции: 2PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> + La<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sup>+</sup> → 2HNC<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2LaPO<sub>4</sub>. После отфильтрования LaPO<sub>4</sub> и избытка реактива в фильтрате спектрофотометрически определяют хлорантат-ион, конц-ия которого пропорциональна содержанию PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в пробе. Оптимальный pH р-ра 7. Чувствительность р-ции возрастает в присутствии этанола. В указанных условиях окраска развивается в течение 5 мин. и устойчива > 24 час. Для определения PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> к анализируемому р-ру (0,15—5 мг фосфата) прибавляют 5 мл 0,03 М р-ра сукцината Na (pH 7), 25 мл 95%-ного C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,

0,1 г кристаллич. хлорантата La, разбавляют водой до 50 мл, перемешивают 10 мин. на механич. качалке (350 колебаний в 1 мин.), фильтруют (первую порцию фильтрата отбрасывают) и спектрофотометрируют при 530 мμ, используя в качестве р-ра сравнения р-р реактивов. В указанных условиях можно определять  $\text{PO}_4^{3-}$  при конц-ии 3–300 ч. на 1 млн. с точностью  $\pm 2\%$ . Определению не мешают  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  при содержании  $< 400$  ч. на 1 млн. Мешающее влияние  $\text{SO}_4^{2-}$  устраняют добавлением большого кол-ва  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\sim 80$  ч. на 1 млн.) к пробе и к стандартным р-рам. F<sup>-</sup> должен отсутствовать, поскольку он реагирует аналогично  $\text{PO}_4^{3-}$ . Все катионы, за исключением  $\text{NH}_4^+$ , должны быть полностью отделены на катионите. По сравнению с методом определения P в виде фосфомолибдата разработанный метод проще и не требует столь строгого соблюдения условий р-ции.

В. Звенигородская

**5Д100. Применение ионного обмена для определения фосфора в фосфорсодержащих рудах.**— «Хуаско тунбао, Nuaхue tongbaos», 1960, № 3, 51–52 (кит.).— 0,5 г руды растворяют в 15 мл 12 н. HCl при слабом кипячении в течение 30 мин., р-р выпаривают досуха и остаток высушивают до отсутствия запаха HCl. По охлаждению остаток растворяют при нагревании в 2 мл 6 н. HCl и 70 мл воды; осадок  $\text{SiO}_2$  отфильтровывают, промывают водой 4–5 раз и отбрасывают. Фильтрат пропускают через колонку с катионитом (колонку длиной 50 см и диам. 1,8 см заполняют на высоту 40 см катионитом, предварительно промытым в течение 2 час. 1 н. р-ром HCl и затем водой) со скоростью 8–10 мл/мин, после чего колонку промывают 250 мл воды. К полученному фильтрату прибавляют 4 капли 0,2%-ного этанольного р-ра метилового красного и нейтрализуют 12 н. р-ром NaOH до появления желтой окраски, затем прибавляют по каплям 0,1 н. HCl до появления красной окраски р-ра, сходной с окраской буферного р-ра, состоящего из смеси 106 мл 0,1 н. NaOH и 250 мл 0,1 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , к которой прибавляют 2 капли 1%-ного этанольного р-ра фенолфталеина. Данным методом определяют 11,82–32,45%  $\text{P}_2\text{O}_5$  с высокой точностью. Продолжительность анализа по сравнению с гравиметрич. методом сокращается в 5 раз. Применяемая вода и р-ры NaOH не должны содержать  $\text{CO}_2$ . Для регенерации катионита через колонку пропускают 300 мл 1 н. HCl и затем 200 мл воды со скоростью 8–10 мл/мин.

А. Петренко

**5Д101. Метод изотопного разбавления для определения истинного содержания фосфора в фосфатных рудах.** Rijkheer J. An isotope dilution procedure for the determination of the true phosphate content of rock phosphates. «J. S. Afric. Chem. Inst.», 1960, 13, № 1, 1–6 (англ.; рез. африк.).— Для определения P в фосфатных рудах применен метод изотопного разбавления с использованием  $\text{P}^{32}$ . К измельченной пробе ( $w$  г), содержащей  $\sim 0,25$  г  $\text{P}_2\text{O}_5$ , прибавляют из весовой пипетки точное кол-во ( $z$  г) стандартного р-ра фосфата, содержащего  $\text{P}^{32}$  (уд. активность — А), выпаривают на водяной бане с 16 мл смеси конц. HCl и  $\text{HNO}_3$  (15:1), затем остаток высушивают 1 час при 105–110° и переводят все фосфаты в ортофосфаты нагреванием в течение 30 мин. с 10 мл 2,5 н. HCl. Осадок  $\text{SiO}_2$  отфильтровывают и промывают горячей водой (6 раз по 10 мл), а фильтрат пропускают со скоростью 10 мл/мин через ионообменную колонку. Колонку промывают 0,015 н. р-ром HCl (250 мл), в элюате осаждают P в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (осадок пересаждают) и прокалывают до  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . 0,300 г осадка

растворяют в 5 мл 5 н. HCl, разбавляют водой до 100 мл, измеряют активность и рассчитывают уд. активность (С). Расчет содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  производят по ф-ле:  $\text{P}_2\text{O}_5$  (в %) =  $63,722 z(A/C - 1)/w$ . Э. Чудинов

**5Д102. Определение следовых количеств кислорода в твердых веществах методом активационного анализа.** Born H.-J., Riehl N. Aktivierungsanalytische Bestimmung kleinster Sauerstoffmengen in Festkörpern. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 16, 559–562, II, III (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).— Разработан метод определения следовых кол-в O в твердых в-вах, основанный на облучении  $\text{O}^{16}$  тритонами ( $\text{O}^{16}(t, n)^{18}\text{F}$ ) с последующим измерением  $\beta^+$ -излучения  $\text{F}^{18}$  ( $T_{1/2}$  112 мин., энергия  $\beta^+$  0,644 Мэв). Тритоны получают по р-ции:  $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$ . Анализ проводят одним из следующих вариантов: 1. Пробу максимально измельчают, смешивают с порошком металла. Li, облучают в реакторе и выпелачивают Li смесью метанола с водой. К остатку прибавляют F в качестве носителя и отгоняют его в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с водяным паром. 2. На массивный твердый образец наносят тонкий слой металла. Li или LiF (желательно обогащенного  $\text{Li}^6$ ), после облучения механически удаляют слой Li и далее подвергают обработке с целью выделения  $\text{F}^{18}$ . Чувствительность метода  $\sim 10^{-8}$  г O на 1 г образца. Метод применен для определения O<sub>2</sub> в металлах, сульфиде Zn и Cd, для определения растворимости O<sub>2</sub> в парафине и т. д. Метод может быть применен для анализа неводн. жидкостей и газов.

Э. Чудинов

**5Д103. Определение газов в металлическом титане.** I. Определение кислорода в титане методом вакуум-плавания с применением железо-оловянной ванны. II. Определение кислорода в титане методом вакуумного плавания с применением платиновой ванны. Shimazaki Kameji, Shindo Susumu, Hosoda Kaoru. «Бунсэки кагаку, Japan Analysts», 1960, 9, № 6, 489–494; 494–499 (японск.; рез. англ.).— I. Метод основан на плавании образца титана в графитовом тигле под вакуумом с применением Fe-Sn-ванны и последующим измерением кол-ва выделившегося  $\text{CO}_2$ . Установка для анализа состоит из вакуумной, ВЧ-печи с оптич. контролем т-ры, снабженной форвакуумным и Hg-диффузионным насосами и манометром Мак-Леода, и системы для измерения кол-ва выделившегося  $\text{CO}_2$ , состоящей из нагреваемой трубки с  $\text{CuO}$ , поглотителей влаги и охлаждаемой ловушки для вымораживания  $\text{CO}_2$ , снабженной форвакуумным и Hg-диффузионным насосами и манометрами Мак-Леода. Образец титана ( $\sim 0,2$  г) вместе с двойным кол-вом Sn вводят под вакуумом с помощью магнитного толкателя в графитовый тигель с расплавленным железом, содержащим 15–30% олова. Если содержание Ti в ванне не превышает 1%, возможно при одной зарядке прибора провести анализ 3–5 образцов. Т-ра экстракции газов 1800–1850°. Воспроизводимость метода 4,1%, продолжительность анализа одного образца 170 мин.

II. Изучено применение Pt-ванны для определения O<sub>2</sub> в титане методом вакуумной плавки. Установлено, что, если при анализе расплавить в графитовом тигле 25–50 г платины и 1–2 г олова и поддерживать т-ру ванны 1900–1950°, можно провести непрерывный анализ 12–27 образцов. При этом содержание Ti в ванне не должно превышать  $\sim 0,7\%$ . Обычно 95–97% платины может быть затем регенерировано. Для анализа одного образца требуется 40–50 мин. На результаты анализа не влияют охлаждение и нагрев печи. Воспроизводимость анализов 2,5–7,9%.

В. Лазарев

**5Д104. Об объемном определении сульфат-ионов в водных вытяжках из почв комплексометрическим методом.** Мякина Н. Б. «Почвоведение», 1960, № 1, 96–97.— Для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в почвах применен быстрый косвенный комплексометрич. метод, по

точности мало уступающий гравиметрич. методу определения  $\text{SO}_4^{2-}$ . Водн. вытяжку подкисляют р-ром  $\text{HCl}$ , прибавляют избыток  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  (для более четкого перехода окраски в точке эквивалентности), нагревают до кипения, выдерживают 1—2 часа, вводят буферный р-р и, не отфильтровывая осадка  $\text{BaSO}_4$ , титруют избыток  $\text{BaCl}_2$  комплексом III (I) по хромогену черному до появления голубой окраски. Одновременно проводят контрольное комплексонометрич. титрование того же кол-ва смеси  $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ , что и в анализируемом р-ре. Необходимо также учитывать кол-во I, расходуемое на титрование  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в пробе, которые рекомендуется определять в отдельной пробе водн. вытяжки. Большое влияние на точность результатов оказывает конц-ия осадителя, недостаток которого ведет к искажению результатов. При содержании в пробе 0,005—0,05, 0,05—0,1 или 0,1—0,4 ммоль  $\text{SO}_4^{2-}$  рекомендуется прибавлять 5 мл 0,03, 0,05 или 0,1 н.  $\text{BaCl}_2$  соответственно; при содержании  $\text{SO}_4^{2-}$  0,4—0,7 ммоль используют 10 мл 0,1 н.  $\text{BaCl}_2$ .

**5Д105. Определение  $\text{SO}_2$  в загрязненном воздухе.** Модифицированный йодометрический метод Марстона—Уэлса—Томаса—Элса. Ramirez Torres Ovaldo. Determinación de  $\text{SO}_2$  en aire contaminado. Modificación al método yodometrico de Marston—Wells—Thomas—Ellis. «Rev. Col. quim. Puerto Rico», 1959, 16, № 1, 29, 31—33, 35—36 (исп.).—Приведена схема аппарата для йодометрич. определения  $\text{SO}_2$  в воздухе. Анализируемый воздух пропускают со скоростью 8 л/мин через р-р (40 мл) крахмала (2 г растворимого крахмала и 1 г  $\text{KJ}$  в 1 л р-ра), к которому прибавлено известное кол-во 0,005 н. р-ра  $\text{J}_2$ . По окончании пропускания воздуха избыток  $\text{J}_2$  оттитровывают 0,005 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Приведены результаты определения  $\text{SO}_2$  в воздухе фабричных помещений и показано, что метод является достаточно точным и быстрым.

**5Д106. Восстановление четырехвалентного селена I-аскорбиновой кислотой.** Баталин А. Х. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 4, 507—508 (рез. англ.).—Установлено, что р-ция восстановления  $\text{Se}^{4+}$  до  $\text{Se}^0$  в кислой среде I-аскорбиновой к-ты (I) весьма чувствительна и пригодна для открытия и определения  $\text{Se}$  в присутствии  $\text{Te}$ , а также для открытия I. Чувствительность р-ции на  $\text{Se}$  0,01 мг в 1 мл, I—0,008 мг в 1 мл. Не мешают  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  и щел.-зем. металлы, разб. р-ры солей  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а также присутствие  $\text{Te}^{4+}$  (при конц-ии  $< 1$  мг/мл). Окислители не мешают в присутствии избытка I. Мешают восстановители. Оптимальные условия осаждения  $\text{Se}$ : pH 1 (на 2 мл реакционной смеси прибавляют 1 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), т-ра 80—90°, конц-ия I 0,1—1 мг/мл.

**5Д107. Дистилляционное отделение и фотометрическое определение малых количеств селена.** Kotarski Andrzej, Marczenko Zygmunt. Destylacyjne oddzielenie i fotokolorymetryczne oznaczenie małych ilości selenu. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 235—242 (польск.; рез. англ.).—Разработан метод определения малых кол-в  $\text{Se}$ , состоящий в отгонке его из солянокислого р-ра, содержащего  $\text{Br}$  и последующем фотометрировании после восстановления до атомарного  $\text{Se}$ . К тонко измельченной пробе (или 5—20 мл анализируемого р-ра), содержащей 0,2—4 мг  $\text{Se}$ , в дистилляционной колбе емк. ~100 мл прибавляют 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 30 мл конц.  $\text{HCl}$ , кусочек фарфора и нагревают до кипения. В процессе отгонки из капельной воронки по каплям прибавляют бромную воду (~12 мл). Отгонку продолжают до появления белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По охлаждению вводят 10 мл конц.  $\text{HCl}$  и продолжают охлаждение с прибавлением по каплям бромной воды. После появления белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отгонку прекращают, холодильник спо-

ласкивают небольшим кол-вом воды, к дистилляту прибавляют 2 мл 5%-ного р-ра гуммиарабика, 10%-ный р-р  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{HCl}$  (1:9) до исчезновения желтой окраски  $\text{Br}_2$  и сверх этого еще 2 мл, разбавляют водой до 100 мл и через 10 мин. фотометрируют с голубым светофильтром в 2-см кюветах, применяя воду в качестве р-ра сравнения. При определении  $\text{Se}$  в отходах сернокислотного произ-ва и других материалах (содержащих 0,1—1%  $\text{Se}$ ) получены хорошие результаты.

А. Немодрук

**5Д108. Производные триоксифлуорона как реактивы на теллур.** Шитарева Г. Г., Назаренко В. А. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 3, 368—372.—В качестве реактивов на  $\text{Te}^{4+}$  изучены 15 производных 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные в положении 9. Наиболее удобными оказались реактивы, содержащие  $\text{C}_2\text{H}_5$  (I) и  $\beta$ -окси- $\alpha$ -нафтил (II). Оба реактива дают с  $\text{Te}^{4+}$  окрашенные в розово-красный цвет соединения с соотношением  $\text{Te} : \text{реактив} = 1 : 2$ , выделяющиеся в осадок (при больших кол-вах  $\text{Te}$ ), а в присутствии желатинных образующие устойчивые золи. Оптимальное значение pH для р-ции  $\text{Te}^{4+}$  с I 4—6, для II 4—5,5. Окраска развивается в течение 4 час. и далее остается практически постоянной. Нагревание необязательно разрушает окраску. Мол. коэф. поглощения составляют для соединения  $\text{Te}$  с I—22 000, с II—27 700. Закон Бера при достаточном избытке реактива соблюдается при конц-иях  $\text{Te}$  0,4—2,4  $\mu\text{M}$ . При тех же pH, что и  $\text{Te}$ , с I и II реагируют  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{V}^{5+}$ . Определению  $\text{Te}^{4+}$  не мешают  $\text{Te}(6+)$ ,  $\text{As}(5+)$ ,  $\text{Sb}(5+)$ ,  $\text{Se}(4+)$ ,  $\text{Se}(6+)$ . Введение в р-р комплексона III маскирует  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$  и другие 3-валентные металлы, не влияя на р-цию с  $\text{Te}$ . При определении  $\text{Te}$  в присутствии  $\text{Se}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  к 3 мл анализируемого р-ра (1 н. по  $\text{HCl}$ ) прибавляют 2,5 мл 40%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 2 мл 2%-ного р-ра комплексона III, 4 мл 1%-ного р-ра желатины и 2,5 мл этанола, разбавляют водой до ~22 мл, вводят 2 мл 0,05%-ного р-ра I, разбавляют водой до 25 мл, выдерживают 4 часа и спектрофотометрируют при 530 м $\mu$ .

В. Типцова

**5Д109. Полярографический метод определения фторида.** Wallis C. P. A polarographic method for fluoride. «Talanta», 1960, 5, № 1, 61—63 (англ.; рез. нем., франц.).—Разработан косвенный полярографич. метод определения  $\text{F}^-$ , основанный на вытеснении фтором полярографически активной о-нитробензоларсиновой к-ты (I) из комплекса I с  $\text{Th}$ . Высота волны I пропорциональна конц-ии  $\text{F}^-$  в интервале 2—10  $\mu$ . Анализируемый р-р нейтрализуют р-ром  $\text{HClO}_4$  по параметрическому красному, прибавляют 1 мл р-ра, 0,006%-ного по I,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М по  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , 0,3 н. по  $\text{CH}_2\text{ClCOONH}_4$ , 0,15 н. по  $\text{NaOH}$ , 0,05 н. по  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и содержащего 8 мг/л  $\text{NaF}$ , удаляют растворенный  $\text{O}_2$  и снимают полярограмму на катодно-лучевом полярографе.

Г. Прохорова

**5Д110. Определение фтора активационным методом.** Anders Oswald U. Determination of fluorine by neutron activation. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1368—1369 (англ.).—Разработан активационный метод определения  $\text{F}$ , основанный на облучении пробы потоком быстрых нейтронов ( $\text{F}^{19}(n, \alpha)\text{N}^{16}$ ) с последующим измерением  $\gamma$ -активности  $\text{N}^{16}(T_{1/2} = 7,4$  сек., энергия  $\gamma$ -лучей 6,1 Мэв) на  $\gamma$ -спектрометре. Описана пневматич. система, состоящая из полиэтиленовых трубок, в которых капсула с пробой совершает челночные движения, позволяющие сократить время между облучением пробы и измерением активности до 1,5 сек. Пробу облучают в течение 30 сек. в потоке нейтронов, возникающих в результате облучения Ве-мишени дейтронами с энергией 2 Мэв на генераторе Ван-Граафа, затем капсулу передвигают к  $\gamma$ -спектрометру и измеряют активность. Цикл повторяют 1 раз в 1 мин. При измерении активности в течение 10 циклов в максим.





вом освещении. Для стабилизации горения дуги и уменьшения самопоглощения вдувают вдоль вертикальной оси электродов воздух или Ar со скоростью 1 л/мин. Определение Ag, B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Sc, Sr, Ti, Y, V и Zr производят по наиболее чувствительным линиям в интервале конций от  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  до 0,4—3%. Линиями сравнения служат Pd 2476 и Pd 3258 Å. Градуировочные графики строят по синтетич. эталонам с учетом фона около линий. В процессе последующих анализов положение графика контролируют одним эталоном. Воспроизводимость определений  $\pm 6$ —19%. Результаты анализа стандартных образцов гранита G1 и диабаза W1 удовлетворительно совпадают с данными других авторов. Отмечено, что необходимость тщательного контроля равномерности освещения щели спектрографа при калибровке эмulsion ступенчатым ослабителем, для чего рекомендуют фотографировать спектр по всей длине щели без ослабителя.

**5Д117. Определение двуокиси углерода и других летучих веществ в пиритовых известняках по потере в весе при сжигании.** Waugh Wanda N., Hill Walter E., Jr. Determination of carbon dioxide and other volatiles in pyritic limestones by loss on ignition. «J. Sediment. Petrol.», 1960, 30, № 1, 144—147 (англ.).—Определение  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других летучих в-в в пиритовых (0,3—1,2%  $\text{FeS}_2$ ) и глинистых известняках и извест. смесей  $\text{CaCO}_3$  с природным пиритом (до 2%) основано на прокаливании пробы при разных т-рах с промежуточным взвешиванием. 2 г пробы, измельченной до 60 меш и высушенной при 105°, помещают в фарфоровый или Pt-тигель и прокалывают сначала 25 мин. при 550°, а затем ~1 час при 1000°, взвешивая остаток после каждого прокалывания. Установлено, что при 550° происходит потеря  $\text{H}_2\text{O}$ , органич. в-в, частично улетучивается S в виде  $\text{SO}_3$  или  $\text{SO}_2$  (для известняков с содержанием  $\text{FeS}_2 \geq 1\%$ ) и небольшая часть  $\text{CO}_2$ . В остатке обнаружены  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и незначительные кол-ва неокисленного пирита. Полная потеря  $\text{CO}_2$  происходит при 1000°. Приведен метод расчета содержания  $\text{CO}_2$  и других летучих в-в, образующихся при прокаливании.

**5Д118. Спектроаналитические исследования вольфрамовых руд.** Сообщение 2. Rossmanith K., Hapala Z. G. Spektralanalytische Untersuchungen an Wolframiten. 2. Mitt. «Monatsh. Chem.», 1960, 91, № 2, 238—248 (нем.).—Разработанный ранее (сообщение 1, РЖХим, 1959, № 22, 78342) метод анализа вольфрамитов применен для определения примесей Co, Ni, Cu, V, Sn, Bi, As, Cr, Pb, Sb и Mo в пирите. Основой эталонов служат  $\text{CaWO}_4$ , который получают из р-ров  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ . В эталоны вводят 0,05% Ag в виде  $\text{AgNO}_3$ . Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при ~6 а и испарении пробы из канала угольного электрода диам. 3 мм и глубиной 1 мм, служащего анодом. Спектры фотографируют кварцевым спектрографом в области 2400—3500 Å в течение 180 сек. при щели 0,01 мм. Линию Ag 3382,89 Å употребляют для сравнения. Чувствительность определения Sb и Mo составляет 0,03%, остальных элементов — 0,001%. Средняя ошибка колеблется в пределах  $\pm 3$ —9%. Определение производят после выделения его из пробы хим. путем. Для этого сплавляют в Ni-тигле 200 мг пробы с 4 г смеси  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и карбонатов K и Na. Сплав растворяют в воде, р-р фильтруют, слабо подкисляют и добавляют ершенат Na. Затем при нейтр. р-ции вводят необходимое кол-во магnezальной смеси и конц.  $\text{NH}_3$  (1/5 от объема р-ра). Осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в небольшом кол-ве HCl (1:1) и As осаждают  $\text{H}_2\text{S}$ . Р-р фильтруют и основную массу HCl удаляют выпариванием с разбавлением водой. К слабокисл. р-ру добавляют 0,1 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и встряхивают 3 раза с наибольшей порциями эфира. В р-р вводят  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , р-р Al (10 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), содержащий 0,5%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , и произ-

водят осаждение P, Ga и Al при pH ~7. Осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в разб. HCl, добавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и вторично осаждают аммиаком. Полученный осадок прокалывают в Pt-тигле. Пробу набирают в канал угольного электрода диам. 3 и глубиной 3,5 мм. На торец электрода наносят закрепляющий р-р и электроды подсушивают на плитке. Закрепляющий р-р готовят из смеси 1 г мочевины, 1 г гликоля и 5 г глюкозы. Смесь выпаривают на водяной бане до 1 г и растворяют в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Спектры возбуждают при условиях, указанных выше, и фотографируют 60 сек. Анализ производят по линиям P2553,2—Ga2500,7 Å. Нижний предел обнаружения 0,003%  $\text{P}_2\text{O}_5$  при обогащении 1:20. Средняя ошибка определения отношения интенсивностей  $\pm 2,3$ —2,6%.

**5Д119. Определение магнетита, пирита и халькопирита в сульфидных рудах с применением рентгеновского дифрактометра со счетчиком Гейгера.** Hirano S., Sasuga Hiroo. «Bunseki Kagaku, Japan Analyst», 1959, 8, № 8, 495—500 (японск.; рез. англ.).—Приведена методика определения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$  и  $\text{CuFeS}_2$  в рудах на рентгеновском дифрактометре с использованием в качестве первичного рентгеновского излучения  $\text{Co K}_\alpha$ -излучения и NaCl в качестве внутреннего стандарта. С помощью электронного микроскопа установлено, что для определения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CuFeS}_2$  необходимо растирание пробы до размера частиц порядка нескольких микрон, а для определения  $\text{FeS}_2$  — до десятых долей микрона.

**5Д120. Концентрирование и фотометрическое определение титана, алюминия, железа и магния в каменной соли.** Marczenko Zygmunt, Stępień Alicja. Zageszczanie i kolorymetryczne oznaczanie tytanu, glinu, żelaza i magnezu w soli kamiennej. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 247—259 (польск.; рез. англ.).—Разработан метод фотометрии, определения Ti, Al, Fe и Mg в каменной соли (КС), включающий предварительное концентрирование указанных элементов осаждением их оксихинолином (I). К 25—50 г КС прибавляют 10—15 мл 2 н. HCl и 120—200 мл воды и нагревают для ускорения растворения. К нагретому (60—70°) р-ру добавляют 5%-ный уксуснокислый р-р I (из расчета по 10 мг I на 1 мг As, содержащегося в пробе, оксихинолином которого является соседителем), вводят  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 9,5—10,5, выдерживают 20 мин. при 60—70°, а затем  $\geq 2$  час. при комнатной т-ре. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, слабо подкисленной  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и вместе с фильтром переносят в стакан, в который вводят 8 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до обильного выделения белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Стакан накрывают стеклом и из пипетки осторожно малыми порциями прибавляют конц.  $\text{HNO}_3$  и далее попеременно вводят конц.  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{HClO}_4$ . После полного разложения органич. в-в р-р нагревают до выделения белого дыма  $\text{HClO}_4$ , затем охлаждают, прибавляют 50 мл  $\text{HClO}_4$  (1:50), нагревают до кипения и фильтруют. Фильтр промывают горячей водой, подкисленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , промывную воду присоединяют к фильтрату и разбавляют водой до 100 мл. В аликвотной порции (АП) полученного р-ра определяют Ti фотометрич. методом при помощи хромотропной к-ты при pH 3. Для уменьшения собственного поглощения реактива его кол-во уменьшают до 0,02 мг на 50 мл р-ра. Мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют добавлением аскорбиновой к-ты. Al определяют в другой АП р-ра при помощи алюминона в присутствии аскорбиновой к-ты (необходимой для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ ). В отдельной АП р-ра определяют Mg с применением титанового желтого и поливинилового спирта в качестве защитного коллоида. Fe определяют фотометрированием комплекса с о-о'-фенантролином. Метод позволяет определять Ti, Fe, Al и Mg при их содержании в КС 0,0001—0,005%, правильность  $< 20\%$ .

А. Немодрук

5Д121. Выделение и определение окисных включений в простых углеродистых сталях обработкой их метанольным раствором брома. I. Выделение и определение окисных включений в простых углеродистых сталях обработкой их метанольным раствором брома. II. Сравнение процессов растворения железа в метанольных растворах брома и йода. III. Поведение различных составляющих включений в сталях в метанольных растворах брома и йода. IV. Поведение некоторых окисных комплексных соединений в метанольных растворах брома и йода. V. Поведение включений в железе и сталях в метанольных растворах брома и йода. Okura Yosaburo. «Nihon kindzoku gakkaiji», J. Japan Inst. Metals, 1960, 24, № 4, 237—241; 241—245; № 5, 289—293; 293—295; 296—300 (японск.; рез. англ.).—I. Предложен простой и быстрый метод выделения и определения неметаллич. включений в сталях, содержащей до 0,5% С, основанный на обработке образца 10%-ным р-ром Вг в метаноле (р-р 1). Метод не требует нагревания р-ров и поэтому более удобен, чем метод, основанный на обработке образцов метанольным р-ром J (р-р 2). Показано, что результаты определений при применении р-ра 2 зависят от т-ры, состава и влажности воздуха. При применении р-ра 1 эти факторы влияния не оказывают.

II. Обработка образцов р-рами 1 при комнатной т-ре в течение 30—90 мин. дает стабильные и совпадающие с полученными при обработке р-рами 2 при 60° результаты. При увеличении продолжительности взаимодействия образца с р-ром 1 результаты несколько снижаются.

III. Результаты обработки индивидуальных в-в, входящих в состав неметаллич. включений в сталях, р-рами 1 и 2 показали, что кристаллич. или аморфные  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnS}$ , некристаллич. окислы Fe и нитриды Al и Si реагируют с обоими р-рами одинаково.  $\text{MnO}$  менее устойчив в 1, чем в р-ре 2. Сульфиды Fe и нитриды Fe и Mn более или менее стабильны в р-ре 2, но результаты анализов в этом случае зависят от условий определения в большей мере, чем при обработке р-ром 1.

IV. Показано, что  $\text{Fe}_2\text{P}$ , содержащийся в феррофосфоре, одинаково устойчив в р-рах 1 и 2 и поэтому легко отделяется от  $\text{FeO}$ . Карбид Fe не мешает, так как может быть предварительно полностью растворен. Проведено сравнительное изучение некоторых силкатов, шлаков и руд с применением р-ров 1 и 2.

V. Проведены анализы осадков, полученных после обработки 20 образцов железа и сталя р-рами 1 и 2 при комнатной т-ре и при 60°. Для выделения окисных включений из углеродистых сталей, содержащих менее 0,5% С, рекомендован более быстрый, специфичный и дешевый метод обработки р-ром 1.

Из резюме автора

5Д122. Определение газов в металлах. Stauffer W. Bestimmung von Gasen in Metallen. «Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1960, 26, № 9, 364—367 (нем.).—Сообщение о симпозиуме по определению газов в металлах, состоявшемся 3—4 мая 1960 г. в Ловдоне.

В. Лазарев

5Д123. Колориметрическое определение висмута и свинца в меди и латунях. Socolovschi R. Determinarea colorimetrică a bismutului și plumbului din cupru și alame. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 6, 348—349 (рум.).—Разработан быстрый метод определения следовых кол-в Bi и Pb в меди и латунях, основанный на экстрагировании их хлороформным р-ром дитизона (I), разделении дитизонатов Pb и Bi при определенных значениях pH и последующем колориметрич. определении каждого элемента. 1 г образца обрабатывают миним. кол-вом конц.  $\text{HNO}_3$ , прозрачный р-р нагревают до удаления  $\text{NO}_2$ , прибавляют немного воды, 35 мл 40%-ного р-ра цитрата аммония (для маскирования элементов, осаждаемых р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и конц.

$\text{NH}_4\text{OH}$  почти до нейтр.-ции. По охлаждении вводят небольшими порциями при постоянном перемешивании 20%-ный р-р KCN до образования комплексов Zn и Cu (р-р окрашивается в желтый цвет), добавляют еще 1 мл р-ра KCN и 2 капли 0,1%-ного р-ра фенолового красного (р-р должен иметь красную окраску, в противном случае добавляют еще  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и экстрагируют хлороформным р-ром I (0,03 г/мл) до тех пор, пока экстракт не перестанет окрашиваться в красный цвет. Органич. слои объединяют и встряхивают с 10 мл 1 н.  $\text{HNO}_3$  ( $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  при этом переходят в водн. слой). Водн. слой отделяют, устанавливают 10%-ный  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH 2 (индикатор крезоловый красный, тимолеин или тропеолиновая бумажка) и экстрагируют Bi хлороформным р-ром I (0,01 г/мл) до получения зеленого экстракта. Органич. фазы собирают в пробирку для колориметрирования и прибавляют р-р I до серого оттенка р-ра. В другую пробирку вводят такое же кол-во р-ра I и титруют эталонным р-ром  $\text{BiONO}_3$  (5 γ Bi на 1 мл) в 0,01 н.  $\text{HNO}_3$  до уравнивания окраски в обеих пробирках. Водн. р-р после отделения Bi нейтрализуют р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$  по лакмусовой бумажке, прибавляют 20 мл р-ра, содержащего в 500 мл 30 мл 5%-ного р-ра KCN, 15 мл 5%-ного р-ра цитрата аммония, 5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и по каплям вводят р-р I в  $\text{CHCl}_3$  до фиолетового оттенка р-ра (избыток I). Органич. слои отделяют, дважды промывают 30 мл р-ра (смесь 10 мл 5%-ного KCN + 5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 500 мл воды) для удаления избытка I (р-р окрашивается в розовый цвет дитизонатом Pb), разбавляют до определенного объема и фотометрируют с зеленым светофильтром.

Б. Мамма

5Д124. Метод спектрального определения лития, натрия и калия в хлопьях и порошке бериллия (вогнка с носителем).—Analytical method for the spectrographic determination of lithium, sodium and potassium in beryllium flake and powder (carrier distillation technique). «Product. Group. U. K. Atomic Energy Author.», 1959, № 58 (S), 10 pp., ill. (англ.).—Порошок металла Be (0,2 г) помещают в кварцевый тигель и прокаливают при 900° до полного окисления в течение 1—5 мин. (в зависимости от размера частиц). Определение Na производят отдельно от Li и K. Для этого перемешивают 0,2 г измельченного в ступке  $\text{BeO}$  с 0,01 г  $\text{AgI}$  и по 30 мг смеси помещают в канал обожженного графитового электрода, имеющего форму юмки. В центре канала делают в в-ве тонкий прокол, который уменьшает поступление Be в разряд. При определении Li и K смешивают 0,2 г  $\text{BeO}$  с 0,014 г  $\text{NaCl}$ . Спектры возбуждают при 10 а в дуге постоянного тока при испарении из анода и фотографируют в течение 30 сек. призматическим спектрографом E-492 в области 3200—8000 Å. Вместе с образцами фотографируют 2—3 эталона с близким к пробам содержанием Li, Na и K. Эталоны готовят синтетически разбавлением старшего эталона чистой BeO в интервале конц-ий 5·10<sup>-4</sup>—5·10<sup>-3</sup>% Li и 1·10<sup>-3</sup>—1·10<sup>-1</sup>% Na и K. Анализ производят путем сравнения почернений резонансных линий в спектрах проб и эталонов. Воспроизводимость результатов анализа не указана. Обращено внимание на соблюдение предосторожностей при работе с порошкообразными образцами, ввиду значительной токсичности попадающего в легкие Be.

Б. Лавин

5Д125. Ионнообменное отделение и спектрографическое определение некоторых редкоземельных элементов в бериллии, уране, цирконии и титане, а также в их сплавах и окислах. Концентрирование на фторидных калых и магия и ионнообменное разделение. Kallmann Silve, Oberthrin Hans K, Hibbits James O. Ion exchange separation and spectrographic determination of some rare earths in beryllium, uranium, zirconium, and titanium metals, alloys, and oxides. Collection with calcium and magnesium fluoride and ion exchange separation. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 10, 1674—1678.

1278—1280 определяли ридами У. т. поно. латом о. фич. о. пробы в ченного лачестве

10 м. СаО и О. ривают д. ют 1 час. и выдер. ных фто. р-ром Н. лавот на.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К. вышарива. тов до от. 1 н.  $\text{HCl}$ . (если по. фильтров. тывают с. снуют че. в U- или. тивонитов. колонку.  $\text{HCl}$  (дел. десорбир. шаются. алоата в. в 10 мл.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и. P39 отф.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и. трографи. ды лить. колонках. взаимод. точно до. Mg удал. Be<sup>2+</sup> в. осаждени. саным I. Gd 0,1, E.

5Д126. определение ной плавл. W. D. U. ning effe. purification. № 40, 427. оставших. плавки, облетчени. тов все л. от перио. 3 час.); 2. 3 группа. 5,3 года). аец (50 м. облучают (см<sup>2</sup> сек) ле облуч. образец и анализ. При опре. облучают. Для опре. развещ обл.



1278—1281 (англ.).—Метод основан на соосаждении определяемых редкоземельных элементов (РЗЭ) с фторидом Y, Ca и Mg, превращения фторидов в сульфаты, последующего отделения РЗЭ от примесей, окислительным осаждением РЗЭ и их последующем спектрографическом определении. Анализ начинают с растворения пробы в HF или ее смеси с  $\text{HNO}_3$ . Кислотность полученного р-ра доводят до 2,5 M по HF, добавляют в качестве носителя р-р  $\text{YCl}_3$  (из расчета 15 мг  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на 10 мг окислов РЗЭ), вводят р-р  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  (0,25 г  $\text{CaO}$  и 0,25 г  $\text{MgO}$  растворяют в 10 мл 6 н.  $\text{HCl}$ , выпаривают досуха и растворяют в 20 мл воды), нагревают 1 час на водяной бане при энергичном помешивании и выдерживают > 3 час. на холоду. Осадок смешанных фторидов отфильтровывают, промывают 2,5 M р-ром HF, прокалывают при  $\leq 550^\circ$  и остаток нагревают на песчаной бане со смесью 5 мл HF и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К сухой соли добавляют еще 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , снова выпаривают досуха (остерегаясь разложения сульфатов до окислов) и тигель с солью погружают в 100 мл 1 н.  $\text{HCl}$ , нагревая до получения прозрачного р-ра (если полного растворения не происходит, осадок отфильтровывают и после прокалывания снова обрабатывают смесью  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Полученный р-р пропускают через катионитовую (в случае определения РЗЭ) или U- или Be-содержащих пробих или смешанную катионитово-анионитовую (в случае анализа Ti или Zr) колонку, вымывают Ca пропусканием 600—800 мл 1 н.  $\text{HCl}$  (делая пробу на полноту извлечения Ca), а затем десорбируют РЗЭ и Y 12 н. р-ром  $\text{HCl}$ ; Zr и Ti поглощаются при этом анионитом. 250 мл солянокислого аликвата выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 10 мл воды, добавляют 100 мл горячей 4%-ной  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и выдерживают ~12 час. Осадок оксалатов РЗЭ отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , прокалывают, взвешивают и анализируют спектрографическим методом. Авторы предполагают, что фториды лишь отфильтровываются смолами в ионитовых колонках, но не вступают с ними в ионообменное взаимодействие. В качестве носителя для РЗЭ достаточно добавлять Ca и Mg (без Y). В этом случае Ca и Mg удаляют с помощью катионитовой колонки, десорбируют РЗЭ 9 н. р-ром  $\text{HCl}$  и, добавив несколько мг  $\text{Be}^{4+}$  в качестве носителя, выполняют аммиачное осаждение. При навеске анализируемого в-ва 15 г описанным методом можно определить (в ч. на 1 млн.) Gd 0,1, Eu 0,05, Dy 0,05, Sm 0,3, Tu 0,01 и Er 0,03.

Н. Полянский

5Д126. Использование активационного анализа для определения эффективности применения техники зонной плавки при очистке алюминия. Machintosh W. D. Use of neutron activation analysis for determining effectiveness of zone-refining techniques in the purification of aluminum. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 10, 1272—1275 (англ.).—Для определения примесей, оставшихся после очистки алюминия методом зонной плавки, применен активационный анализ. В целях облегчения хим. разделения анализируемых элементов все примеси разбиты на 3 группы в зависимости от периода полураспада: 1 группа Mn и Dy ( $T_{1/2}$  — 3 час.); 2 группа: W, Ca, Ga, La и Sm ( $T_{1/2}$  — 47 час.); 3 группа: Sc, Co, Cr, Zn, Fe и Hf ( $T_{1/2}$  от 27 дней до 5,3 года). При определении элементов 1 группы образец (50 мг) и эталон (р-р соответствующих элементов) облучают в реакторе (в потоке  $6,5 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>сек) в течение 2 час. и анализируют сразу же после облучения. При определении элементов 2 группы образец (50 мг) и эталон облучают в течение 17 час. и анализируют после охлаждения в течение 24 час. При определении элементов 3 группы образец (300 мг) облучают в течение 3 недель и охлаждают 2 недели. Для определения U по изотопу  $\text{U}^{239}$  ( $T_{1/2}$  23,5 мин.) образец облучают 30 мин. При такой системе облучения

можно совершенно не учитывать помех со стороны элементов остальных двух групп. Активность проб после разделения обычными радиохи. методами измеряют на  $\gamma$ -спектрометре или на пропорциональном счетчике. Установлено, что методом зонной плавки хорошо удаляются Ga, Dy, La, Sm и Cu (фактор очистки (ФО) 10—50, хуже — Sc, Fe, Co (ФО 3—10), плохо — Cr, W, Mn (ФО ~1).

З. Чудинов

5Д127. Спектральный анализ сплавов Al-Cu. Raiteri E. Analisi spettrografica delle leghe Al-Cu. «Metallurgia ital.», 1960, 52, № 6, 326—327 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Образец расплавляют в печи и отливают в виде пластинки размером  $65 \times 25 \times 6$  мм. Пластинку режут на 2 части, поверхности металла полируют и снова делают пополам. Две пластинки служат для анализа, а две остаются в резерве. Анализ производят на спектрографе J. A. Co с решеткой 600 штрих/мм при щели 50  $\mu$ . Применяют ступенчатый фильтр с прозрачностью 100 и 50%. Спектр возбуждают при токе 4 а, емкости 4  $\mu\text{f}$ , самовосстановления 2,5  $\mu\text{f}$  с верхним угольным электродом на конце, заточенным на полусферу. Нижний электрод — испытуемый образец — помещают на двигающуюся латунную пластинку. Спектры фотографируют при расстоянии между электродами 2 мм с предварительным обжигом 15 сек. и при экспозиции 130 сек. Анализ производят по линиям (в А): Al 3060,3; Cu 3307,9; Ni 3134,1; Sn 3175,1; Zn 3345,0; Ti 3349,0; Pb 3639,6; Cr 3132,1; Fe 3631,4; Mn 2949,2; Si 2881,6; Mg 2779,8. Линия сравнения Al 3060,3 А. Эталоны готовят из рафинированного Al и из чистых металлов соответствующих примесей. Спектры регистрируют фотоэлектрич. методом.

Е. Шпитальная

5Д128. Спектральный анализ сплавов на основе алюминия при искровом возбуждении по методу острей — плоскости. Часть II. Приготовление литых образцов. Nishida Takashi, Konishi Fumiya, Toyoda Takako. «Nat. Techn. Rept.», 1959, 5, № 4, 395—404 (японск.). Часть I см. РЖХим, 1960, № 15, 61120.

5Д129. Методика и результаты количественного спектрального анализа газов в металлах. Скотников С. А. «Тр. Ин-та металлургии, АН СССР», 1960, вып. 6, 117—123.—Описаны оптимальные условия определения газов в металлах. Для определения N в Ti спектр возбуждают импульсным разрядом в воздухе от конденсатора емкости 800  $\mu\text{f}$ , заряжаемого до напряжения 220 в. В разрядный контур введена индуктивность 50  $\mu\text{H}$ . Линию N 6563 А сравнивают с фоном спектра (с длинноволновой стороны), который учитывают; спектры фотографируют на негативной пленке «Д» посредством спектрографа ИСП-51 с камерой УФ-85. Найдено, что почернение линии N возрастает с увеличением напряжения, индуктивности и емкости, но с ростом напряжения линия уширяется и увеличивается почернение фона со стороны коротких длин волн. Найденное спектральным путем изменение содержания водорода по длине образца титана, быстро нагреваемого до  $1200^\circ$ , хорошо согласуется с вычисленным распределением т-р. В участках образца, нагреваемых до более высокой т-ры, потеря N больше. Определение N производят в среде  $\text{CO}_2$  при давл. 300 мм рт. ст.; спектр возбуждают низковольтной искрой от конденсатора 400  $\mu\text{f}$ , заряжаемого до 220 в, индуктивность разрядного контура составляет 10  $\mu\text{H}$ . Спектр фотографируют спектрографом ИСП-51 с камерой  $f = 270$  мм, линию N 3995 А сравнивают с фоном спектра. По спектрам золотых электродов установлено отсутствие N в среде. Выбранные условия оптимальны для определения N в стали и хrome; угол наклона градуировочного графика составляет  $45^\circ$ . В Ti азот определяют, начиная с 0,05%; угол наклона графика в  $40^\circ$  получают при увеличении скважности искры, поджигаемой каждый четвертый полупериод при выключении образца катодом. Сокращение паузы

между искрами и перемена полярности приводят к уменьшению концентрационной чувствительности и к нестабильности излучения. Замечено влияние Са на интенсивность линии N. Для Fe, Cu, Cr и W обескисливание в  $\text{CO}_2$  приводит к обеднению электродов азотом, однако для Ti и V этого не наблюдалось. Определение O в металлах производят при разряде низковольтной искры в водород. Для получения спектра прибором ИСП-51 с камерой  $f = 270$  мм производят 40 искровых разрядов батареи конденсатором емкостью 400 мкф, заряжаемых до 400 в при индуктивности 5 мкн. Получена хорошая концентрационная чувствительность по кислороду для образцов промышленного Ti ИМП и ВТ. В этих же условиях для определения O в хромистых сталях по линии O 4596,13 Å, сравниваемой с фоном, был получен градуировочный график с углом наклона  $40^\circ$ .

**5Д130.** Определение некоторых примесей в уране высокой чистоты. Применение анионитов для разделения. Степанчев И. Душан Б. Одрейвинецких нуклеарных нечистота у урану. Примена анионитских ионообменных смола за одважане нечистота. «Гласник хем. друштва», 1958—1959, 23—24, № 3-4, 185—190 (серб.-хорв.; рез. англ.).—Предложен метод определения микрограммовых кол-в Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn и Al в уране путем их предварительного отделения в разб. серноокислых р-рах (рН 1,5) на анионите Дауэкс-1 и последующего разделения с применением 6, 0,5 и 0,0005 н. HCl. Средняя квадратичная ошибка определения каждого элемента составляет 5,2—15,2%. Метод использован для анализа  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**5Д131.** Анализ никеля высшей чистоты с применением карбонил-процесса для концентрирования следов примесей. Шварц Д. М. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 966—971.—Описан метод определения примесей в никеле высшей чистоты, включающий отделение Ni в виде карбонила и последующее спектральное определение примесей в остатке. Анализируемую пробу в виде активного порошка, который получают или механич. измельчением до опилок или восстановлением закиси Ni током  $\text{H}_2$  при 290—300°, помещают в автоклав и обрабатывают окисью углерода при  $200 \pm 5^\circ$  и давл. 150—200 ат в продолжение 3 час. Образующийся  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  удаляют из сферы р-ции, а остаток, содержащий летучие примеси, подвергают спектральному анализу. Анализ стандартного образца никеля, содержащего 14 примесей в конц-ях  $1 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}\%$ , показал, что в результате карбонилирования примеси практически полностью концентрируются в остатке. Разработанный метод обеспечивает требуемую чувствительность и точность, необходимую при анализе особо чистых в-в.

**5Д132.** Определение малых количеств железа, марганца и меди в металлическом никеле. Kemula Wiktor, Brajter Krystyna, Ciešlik Stefania, Lipińska-Kostrowicka Hanna. Oznaczanie małych ilości żelaza, manganu i miedzi w niklu. «Chem. analit. (Polska)», 1960, 5, № 2, 229—234 (польск.; рез. англ.).—Для определения Cu 2 г анализируемого никеля растворяют в разб.  $\text{HNO}_3$  и разбавляют водой до 50 мл. К 5 мл полученного р-ра прибавляют 1,25 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,5 мл 0,2%-ного р-ра желатин, разбавляют водой до 25 мл и полярографируют Cu от 0 до —0,8 в (относительно Hg-анода). Fe и Mn осаждают в виде гидроксидов на ионообменной колонке (ИК), заполненной анионитом Леватит МП. Для этого к 25 мл р-ра (оставшегося после определения Cu) прибавляют несколько капель 3%-ного р-ра  $\text{H}_2\text{O}_2$  (для окисления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ , количественно осаждающегося на ИК) и вводят (порциями по ~5 мл) в ИК, промытую р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1). После каждой введенной порции р-ра ИК промывают конц. р-ром  $\text{NH}_4\text{OH}$  (для полного удаления Ni, а также Cu,

Zn и Co в виде их растворимых аммиакатов). Затем ИК промывают водой до нейтр. р-ции и вымывают Fe и Mn тремя порциями р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$  возрастающей конц-ии (по 20 мл 0,5, 1,0 и 2,0 н.). К 25 мл полученного элюата прибавляют 0,5 г  $\text{KJO}_4$ , 5 мл 85%-ного р-ра  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кипятят 15 мин., по охлаждении разбавляют водой до 50 мл и фотометрируют  $\text{MnO}_4^-$  со светофильтром S 47 в 2- или 4-см кюветках. Для определения Fe к 10 мл элюата прибавляют 10 мл 20%-ного р-ра  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 1 мл 5%-ного р-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют роданид  $\text{Fe}^{3+}$  со светофильтром S 53 в 2- или 4-см кюветках. При определении 0,5—1% Cu, 0,03—0,1% Fe и 0,03—0,1% Mn воспроизводимость 0,2, 5,0 и 5,0% соответственно.

А. Немодрук

**5Д133.** Спектро-квантометрический метод анализа кремнеалюминиевых огнеупоров. Porta A. Messa a punto di un metodo spettrografico—quantometrico per l'analisi dei refrattari silicoalluminosi. «Metallurgica Italica», 1960, 52, № 6, 320—325 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Разработан метод квантометрич. определения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в огнеупорах при конц-ях 20—75% каждого из окислов и спектрального определения остальных окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , CaO, MgO при суммарном содержании 5%. Для определения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  смесь 0,5 г пробы, 10 г  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5 г  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и 2 г окиси Fe сплавляют при 1000° в Pt-титле. Плав охлаждают в железном приемнике, раздробляют в порошок, проходящий через сито 325 меш, смешивают с порошком графита в отношении 1:2 (0,7 г порошка и 1,4 г графита) и прессуют под давлением 10000  $\text{kg/cm}^2$  в виде таблеток диам. 12,5 и высотой 10 мм. Спектры фотографируют квантометром фирмы ARL (Production Control Quantumeter). Источником возбуждения спектров служит искровой разряд высокого напряжения от генератора High Precision Source Unit 4700. Разряд осуществляют между таблеткой и графитовым контрольным электродом диам. 6,5 мм, заточенным на конус под углом  $30^\circ$  с закруглением на конце. Расстояние между электродами 3 мм, продолжительность экспозиции 20 сек. Таблетку используют несколько раз, удаляя поверхностный слой. Анализ производят по линиям: Fe 3067,2, Al 3961,5, Si 2881,6 Å. Градуировочные графики получены по 21 эталону из натуральных огнеупоров, проанализированных хим. путем. Воспроизводимость анализа характеризуется коэф. вариации, равным  $\pm 1,8\%$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2,05% для  $\text{SiO}_2$ . Продолжительность анализа 60 мин. При определении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , CaO, MgO пробу превращают в более тонкий порошок, чем указано выше, и в качестве внутреннего стандарта употребляют Al, содержащийся в огнеупоре. Разряд возбуждают между графитовыми электродами; нижний диам. 6,5 мм имеет углубление диам. 1,5 и глубиной 2 мм, заполняемое порошком. Контрольный электрод затачивают конусом под углом  $120^\circ$ . Расстояние между электродами 3 мм. Для получения одного спектра дважды повторяют экспозицию по 10 сек., фотографируя спектры на одно и то же место пластинки. Анализ производят по линиям (в Å): Fe 3749,5, Ca 3968,5, Ti 3380,3, Mg 2852,1 и Al 3944,0. Градуировочные графики строят в координатах  $\lg I_{\text{эл}}/I_{\text{Al}}$ ,  $\lg C_{\text{эл}}/C_{\text{Al}}$  по девяти эталонам из огнеупоров. Коэф. вариации равны (в %):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,8,  $\text{TiO}_2$  3,1, CaO 3,7 и MgO 3,3. Продолжительность анализа 50 мин.

Е. Шпитальная

**5Д134.** Трилометрическое определение никеля и меди из одной навески в сплавах типа константан. Калинин И. Н., Болдырева А. И., «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 161—165.—Разработан метод одновременного определения Cu и Ni в сплавах, основанный на титровании Cu + Ni комплексом III (I), последующем разрушении комплексоната Cu в слабощел. среде при нагревании с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  (связывающего выделяющийся I)

и оттитр... не вступ... растворя... 30 мл вод...  $\text{MnO}_2$  от... водой, ра... воды раз... цию (25... преват... р-ра му... р-ра (10... 35%-ног... р-ром 1 д... товую. За... насыщ... (100 мл... до 75—80... выдержив... в лимонн... извлече... только N... сульфат... данных н... выше.  
**5Д135.** Метод ме... ший и ме... lysis of a... Determina... tal. «Anal... Шпанск...  $\text{MgO}$  в шл... растворя... 10. Общес... рически... определ...  $\text{MgO}$  раст...  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . С... определ... до 60 мен... ферной см... воды, при... водой до...  $\text{NH}_4\text{OH}$  до... ным. кол-... до 20 мл... ливания, ... лают до п... раствора. О... бавляют н... Садок, со... 1%-ным р... до рН 10... ватора (0...  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и... лалин. М... р-ра  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Остаток о... с-фильтро... 0,1 M р-р... фильтр ст... ают, вво... лывают н... шают орга... Метод

и оттитр... как тит... ая Е. Г... 1960, ... полумикро... методом с... токе







ных соединений в жидкостных сцинтилляционных счетчиках, без применения внутреннего стандарта, путем согласования усиления в двухканальном спектрометре с энергией частиц, которое достигается разбавлением пробы. Изучено соотношение между степенью гашения и характеристиками прибора, а также влияние гашения на фон. Метод применен для изучения влияния меченых органич. соединений на флюоресценцию 3%-ного толуольного р-ра 2,5-дифенилсаксазола (I) и р-ра, содержащего в 1 л диоксиана 7 г I, 0,5 г 2,2'-*n*-фенилен-бис(5-фенилсаксазола) и 50 г нафталина. Изучены гасящие свойства различных смесей органич. в-в. Э. Чудинов

5Д148. Потенциометрический метод дифференцированного титрования органических оснований в среде метилэтилкетона. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Шемет Н. Ш. «Докл. АН СССР», 1960, 134, № 1, 96—99.—Описан потенциометрич. метод дифференцированного титрования смесей органич. оснований (алифатич. и ароматич., первичных, вторичных и третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований) в среде метилэтилкетона (I) р-ром  $\text{HClO}_4$  в 1, 0,02—0,05 г в-ва растворяют в 30 мл I, насыщенного сухим  $\text{N}_2$ , и титруют со стеклянным и насыщ.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электродом 0,1 н. р-ром  $\text{HClO}_4$  в I, насыщенном  $\text{N}_2$ . Ошибка определения индивидуальных соединений  $\pm 1\%$ , а отдельных компонент в многокомпонентной смеси  $\pm 2\%$ . Исследовано титрование тех же оснований в среде безводн. органич. к-т, нитрилов и кетонов р-рами  $\text{HClO}_4$  в диоксане и в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Установлено, что приведенные условия являются оптимальными. Ю. Лянде

5Д149. Ультрафиолетовые спектры поглощения и спектры флюоресценции. Houghton J. A., Lee George. Data on ultraviolet absorption and fluorescence emission. «Amer. Industr. Hyg. Assoc. J.», 1960, 21, № 3, 219—230 (англ.).—На основании данных, опубликованных в литературе, приведены характеристики УФ-спектров и спектров флюоресценции 80 органич. соединений, преимущественно ароматических, и отмечена возможность спектрофотометрич. флюорометрич. определений малых кол-в этих в-в в воздухе. Библ. 37 назв. И. Титова

5Д150. Открытие органических веществ на бумаге по флюоресценции под действием ультрафиолетовых лучей. Rorem Edward S. Ultraviolet fluorescence for detection of organic compounds on paper. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 2, 162—165 (англ.).—Предложен метод открытия сахаров и других органич. в-в на бумаге после хроматографирования на фоне флюоресценции при облучении фильтрованным УФ-светом с длиной волны  $\sim 254$  или 360 мμ. Проявленную и высушенную хроматограмму погружают в 0,5%-ный р-р сульфата хирина в этаноле или в 1%-ный р-р сульфосалициловой к-ты в ацетоне, вновь высушивают при комнатной т-ре, освещают УФ-светом и обнаруживают органич. в-ва в виде светлых участков на слабо флюоресцирующем фоне. Определению мешает присутствие неорганич. в-в. И. Титова

5Д151. Сочетание газовой хроматографии и спектральных методов для анализа органических веществ. Описание и свойства препаративных хроматографических колонн. Sokol L. Kombination der Gaschromatographie und der absorptions-spektralmethoden für die Analyse organischer Stoffe. I. Beschreibung und Eigenschaften der Präparativen chromatographischen Kolonnen. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 3, 90—91 (нем.; рез. русск.).—Описана конструкция двух цельностеклянных препаративных колонок diam. 18 и 15 мм и эффективной длины 6,5 и 4,2 м для газовой жидкостной хроматографии. Они применены для разделения смесей изомерных ксиололов, смесей фенола с его гомологами для выделения спектрально чистых ксианов и для анализа технически чистого циклогексана. Колонки наполняли кизельгуром (размер частиц

0,3—0,5 мм) и в качестве неподвижной фазы (НФ) использовали смесь  $\alpha$ , $\beta$ -динафтилсульфона с вакуумной смазкой № 7 (1:3 или 1:6) N-2,4-диметилбензолсульфоглицил и 25%-ным сорбит. Первая НФ пригодна для разделения фенолов и углеводородов, вторая НФ — для отделения неароматич. углеводородов от ароматических, третья НФ — для разделения фенолов. Наилучшее разделение достигается при содержании 10—15% НФ относительно веса кизельгура. Miloš Ryba

5Д152. Анализ летучих компонентов в присутствии избытка нелетучих методом газовой хроматографии. Cieplinski Edward W., Etre Leslie S. Gas chromatographic analysis of volatile components in the presence of excess of non-volatiles. «J. Chromatogr.», 1960, 4, № 2, 169—171 (англ.).—Для определения газов, растворенных в нефтяных фракциях (РНКХим, 1959, № 22, 78334), образец жидкости вводят в хроматограф и трудно летучие компоненты улавливают в спец. колонке, установленной перед хроматографич. колонкой, служащей для разделения легко летучих компонентов. При этом может происходить конденсация паров в коммуникациях и часть летучих компонентов будет оставаться в растворенном виде. Применение описанного ранее приспособления (РНКХим, 1960, № 10, 38366) позволяет избежать этих затруднений. Для этого применяют U-образную трубку, заполненную подходящим сорбентом, в которую при помощи шприца вводят исследуемую пробу. Трубку погружают в водяную или масляную баню. Нелетучие компоненты адсорбируются, а летучие вымываются в хроматографич. колонку. По окончании анализа переключают 6-ходовый кран и продувают трубку азотом или воздухом. Б. Анвар

5Д153. Улучшение и упрощение метода Кьельдаля для определения азота. Чжан Гап. «Хуасюэ тунбао, Нухае tongbao», 1960, № 6, 3—5 (кит.).—Предложена простая модификация метода Кьельдаля для определения N в аминокислотах, белках, моче и других в-вах. Метод основан на непосредственном титриметрич. определении образовавшегося  $\text{NH}_3$  в р-ре после разложения анализируемого в-ва. 0,5—1 г пробы разлагают в колбе Кьельдаля при нагревании с 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии 5 г катализатора, состоящего из смеси Se-порошка и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1:100), и 1 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , смесь охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. К 20 мл полученного р-ра прибавляют р-р фенолфталеина и осторожно нейтрализуют р-р сначала посредством 30%-ного р-ра NaOH, а затем 0,1 н. р-ром NaOH; затем к р-ру прибавляют 20 мл 0,1 н. р-ра NaOH и полученный р-р кипятят в течение 1 часа до полного удаления  $\text{NH}_3$  и избыток NaOH титруют 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При содержании N 0,1—21,5% отклонение результатов от результатов метода дистилляции 0,94—2,13%. А. Петренко

5Д154. Определение галогенов в полимерах и других продуктах нефти методом двойного сжигания. Seefield E. W., Robinson J. W. Determination of halogens in polymers and other petroleum products by a twofurnace combustion method. «Analyst. chim. acta», 1960, 23, № 4, 301—305 (англ.; рез. франц., нем.).—Предложенный метод отличается тем, что сжигание органич. в-ва проводят последовательно при двух разных т-рах в очень быстром токе  $\text{O}_2$ , вследствие чего сокращается продолжительность анализа и сжигание проходит полно при сравнительно невысокой т-ре. Метод пригоден для анализа в-в с содержанием галогена  $< 2\%$ . Сжигание проводят в токе  $\text{O}_2$  (3 л/мин) в обогреваемой двумя печами трубке для сжигания (ТС). К ТС присоединен поглотитель с воды, р-ром (100 мл), содержащим 2% NaOH и 0,5% гидразинсульфата. Лодочку с навеской образца (0,2 г) помещают в ТС в зону, нагретую до 530°. После окончания сжигания лодочку передвигают в зону, нагретую до 4000°, и оставляют ее там на 10 мин. Благодаря боль-

шой скорости  $O_2$  продукты сжигания полностью поглощаются за 15–20 мин. К р-ру в поглотителе прибавляют 100 мл ацетона, смесь нейтрализуют по метиловому оранжевому, прибавляя конц.  $HNO_3$ , и титруют 0,01 н. р-ром  $AgNO_3$  со стеклянным и Ag-электродами. Воспроизводимость результатов 0,03 и 0,12% при содержании галогена 1 и 2% соответственно. Продолжительность одного определения 20 мин. М. Виталина

5Д155. Исследования в области органического микроанализа. IV. Микроопределение фтора в органических соединениях. Onoe Toshihiro. «Якутаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 4, 456–460 (японск.; рез. англ.).—Для микроопределения F в органич. соединениях применено сжигание в кварцевой трубке в токе  $O_2$  при  $850^\circ$  с последующим поглощением образовавшегося фторида в гильзе с насадкой (т-ра  $180^\circ$ ). Т-ра Pt-контакта  $750$ – $800^\circ$ . В качестве поглотителей F- исследованы: NaF, MgO,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  и  $Fe_2O_3$ . Наилучшим оказалась гранулированная  $Fe_2O_3$ , реагирующая по уравн.  $Fe_2O_3 + H_2SiF_6 = 2FeF_3 + SiO_2 + H_2O$ . По привесу гильзы находят содержание F. Приведена схема прибора. Результаты определения F немного занижены за счет следов B, содержащегося в трубке для сжигания и реагирующего с F- с образованием  $BF_3$ . Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1959, № 21, 74686.

Б. Маноле

5Д156. Определение хлора методом сжигания в колбе с кислородом. Простой прибор для электрического зажигания при контроле на расстоянии и для потенциометрического титрования. Haslam J., Hamilton J. B., Squirrell D. C. M. The determination of chlorine by the oxygen flask combustion method. A single unit for electrical ignition by remote control and potentiometric titration. «Analyst», 1960, 85, № 1013, 556–560 (англ.).—Сконструирована спец. колба, в которой проводят сжигание в-ва и определение образующегося при этом  $Cl^-$ . Навеску в-ва поджигают в закрытой колбе электрич. искрой. Колба, суженная книзу, снабжена двумя парами электродов (Э), вмонтированных в пробку. Пара Pt-электродов, соединенная с источником тока, служит для поджигания навески в-ва; к одному из Э прикреплена корзиночка из Pt-сетки, куда помещают навеску в-ва, завернутую в фильтровальную бумагу. Вторую пару Э (Ag-индикаторный Э и Ag/Ag $^+$ -Э сравнения) применяют для потенциометрич. титрования  $Cl^-$ . Р-р для Э сравнения — смесь 0,1 мл 0,01 н. р-ра  $AgNO_3$  с 0,15 мл 1 н.  $HNO_3$  и 30 мл 1%-ного р-ра  $KNO_3$ ; навеска в-ва  $\leq 30$  мг (5–6 мг  $Cl$ ); поглотительная жидкость — смесь 1 мл 1 н. р-ра KOH с 3 каплями 35%-ного р-ра  $KHSO_5$  и 3 мл  $H_2O$ . Сжигание выполняют как обычно, поджигая навеску электрич. током, через 10 мин. прибавляют 6 капель  $H_2O_2$  для окисления сульфата, нейтрализуют р-р по метиловому красному 1 н. р-ром  $HNO_3$ , прибавляют 0,15 мл избытка к-ты и титруют потенциометрически 0,01 н. р-ром  $AgNO_3$ .

М. Виталина

5Д157. Открытие галогена и серы в органических и неорганических соединениях сжиганием с амидом натрия. Momose Tsutomu, Ueda Yo, Mukai Yoshiko. «Буэски кагаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 4, 360 (японск.).—Описаны микрометоды открытия Cl, J, Br и S, основанные на сплавлении пробы с  $NaNH_2$ . В пробирку с анализируемым в-вом вносят ~6 мг измельченного  $NaNH_2$  и постепенно нагревают до полного сплавления пробы. К охлажденному плаву прибавляют 5 капель воды, осадок отфильтровывают при нагревании, промывают 3 каплями воды и полученный фильтрат (р-р А) используют для открытия галогенов. Для открытия Cl к р-ру А прибавляют 1 каплю 40%-ной  $CH_3COOH$ , нагревают 1 мин., отгоняя  $CN^-$ , прибавляют 2 капли 20%-ной  $HNO_3$ , 1 каплю 10%-ного р-ра  $AgNO_3$ , 1 каплю насыщ. р-ра  $(NH_4)_2CO_3$ , 1 каплю конц.  $NH_4OH$ , центрифугируют и подкисляют маточ-

ный р-р посредством  $HNO_3$ . Появление белой мутн. указывает на наличие Cl. Для открытия J р-р А подкисляют 10%-ной  $HNO_3$ , нагревают 1 мин. для удаления  $CN^-$ , охлаждают на льду и прибавляют 1 каплю 10%-ного р-ра  $NaNO_2$  и 1 каплю р-ра крахмала. Для открытия Br р-р А подкисляют  $H_2SO_4$ , удаляют  $CN^-$  при нагревании в течение 2 мин., прибавляют 2–3 капли 10%-ного р-ра  $KMnO_4$  и вводят в микропробирку полоску фильтровальной бумаги, пропитанную спир. р-ром флуоресцеина. Покраснение фильтровальной бумаги при постепенном нагревании содержимого микропробирки указывает на наличие Br. Для открытия S ~3 мл в-ва сплавляют в микропробирке с ~6 мл  $NaNH_2$ . К остатку после охлаждения прибавляют 5 капель воды, нагревают, осадок отфильтровывают и промывают 3 каплями воды, к фильтрату прибавляют 2 капли 1%-ного р-ра нитропрussa Na. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S. Открываемый минимум галогенов (в γ):  $CHCl_3$  10, этиленхлоргидрин 5, в  $CHJ_3$  7,5, бромбензол 50 и в бромвалерилмочевине 50.

А. Петренко

5Д158. Открытие бора в органических соединениях. Neu Richard. Der Nachweis von Bor in organischen Bindung. «Z. analyt. Chem.», 1960, 176, № 5, 343–346 (нем.).—Установлено, что дифенилкарбазон образует интенсивно окрашенные соединения с борорганич. соединениями. Р-ция может быть использована для колориметрич. определения бора без предварительного разложения органич. соединений и нарушения связи C–B. Оттенки окраски зависят от числа атомов C, связанных с атомом B. Производные фенилборных к-т образуют сине-фиолетовые окраски, дифенилборный к-т — синие, три-N-бутилборат — красную. Приведены окраски 19 соединений. Содержащие азот борорганич. соединения окраски не образуют. Максимум поглощения соединения из фенилборной к-ты при 551 мμ, из дифенилборной к-ты — при 571 мμ.

Ю. Лягу

5Д159. Микроопределение бора в борорганических соединениях. Yasuda S. K., Rogers R. N. Microdetermination of boron in organic boron compounds. «Microchem. J.», 1960, 4, № 2, 155–161 (англ.).—Метод основан на сжигании в-ва по способу Шенгера и последующем кулонометрич. титровании образующейся  $H_3BO_3$  в р-ре, содержащем маннит,  $NaNO_3$  и 25–30%  $CH_3OH$ . Ячейка для титрования емк. 18–20 мл имеет изолированный Pt-катод, анод, стеклянный индикаторный электрод и к-д; сила тока 1–10 мА. Навеску в-ва 2–7 мг (0,5–1,0 мг B) сжигают в смеси с ~10 мг сахарозы в колбе, содержащей 10 мл  $H_2O$  и несколько капель 30%-ной  $H_2O_2$  ( $H_2O_2$  прибавляют, если в-во содержит Cl). Р-р кипятят с кусочком Pt-провода для разрушения  $H_2O_2$ , охлаждают и переносят в ячейку для титрования. Колбу споласкивают 5 мл метанола. В каждое отделение ячейки прибавляют по 1 мл насыщ. р-ра  $NaNO_3$ . В анодное отделение прибавляют дистил.  $H_2O$  до уровня жидкости в катодном отделении. Сначала титруют сильную к-ту до pH 7 или (в случае большого содержания B) до pH, установленного контрольным титрованием этой к-ты; затем прибавляют 1 таблетку маннита (1,6–1,7 г) и, после ее растворения, титруют  $H_3BO_3$ , точно отмечая величину силы тока. Кривую титрования можно построить и записать автоматически. Точку эквивалентности находят методом концентрации дуг (РЖХим, 1956, № 2, 65206). Определяется >99,5% истинного содержания B со стандартное отклонение  $\pm 0,2\%$ . Продолжительность анализа 20–25 мин.

М. Виталина

5Д160. Метод рентгенофлуоресцентного спектрографического определения свинца в бензине. Prell H., Esenwein A. Über eine Methode zur röntgenfluoreszenzspektroskopischen Bleibestimmung in Benzin. «Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1960, № 8, 317–320 (нем.; рез. франц.).—На точность рентгеновского спектрального определения Pb в бензине

оказывае  
ных сорт  
Br, S и  
дарты В  
личения  
добавля  
зовать в  
Br K<sub>2</sub>).

во всех  
ауто. Точ  
ность ана  
5Д161.

анализе  
гов О. А.  
А. А., К  
теория и  
см. РЖХ

5Д162.

дом мето  
Rapid det  
curation.

(англ.).—  
2,3-дихло  
ускоряют  
1955, №

3-хлорир  
аналог в  
соответст  
содержани  
15 мин.

фенилкар  
0,1 н. р-р

5Д163.

дропана  
матогр  
Odde l'ova  
chromato

(словатск.  
ность вы  
разделени  
водных и  
ашлена.

хроматог  
на колон  
реинан д  
(20%) и

(16,7%) п  
проявите  
Колч. от  
метствую

ходятся в  
хлорид  
лучшей о  
объемы у

сопутству  
5Д164.

ли бума  
Börje. E.  
Acta che

Путем х  
роматогр  
танной с  
по объем  
при 60°

эфира (т  
этилово  
разделени

нью (П  
определи  
к-ти в П

ливая, д  
образова



лой мут-  
р А по-  
для уда-  
г 1 капи-  
мала. Да-  
ляют CN-  
2-3 на-  
опробир-  
ую спирт-  
ральной  
держимого  
для откры-  
е с ~6 м-  
ляют 5 на-  
ют и про-  
прибавля-  
Появление  
рствитель-  
CHCl<sub>3</sub> и  
воде 50 и  
Петренко  
единицах.  
organischer  
5, 343—346  
и образует  
органиче-  
ована для  
рительного  
ения связи  
атомов С,  
борных к-т  
нилборны  
Приведены  
борорганич.  
м поглощ-  
551 м, и  
Ю. Ляте  
агачиски  
N. Micro-  
compounds  
с.).—Метод  
игера и по-  
аузующей  
и 25—30%  
0 мл имеет  
индикатор-  
авеску р-н  
с ~10 мл  
и несколько  
сли в-во со-  
волокни для  
т в ячейку  
л метанола  
т по 1 мл  
прибавля-  
ном отде-  
рН 7 мл  
установле-  
затем при-  
е) и, после  
мечая вре-  
строить в  
нжности в-  
1956, № 2.  
держания в  
жидкости  
М. Витали-  
го спектре-  
ине. Prei-  
göntenflu-  
in Benzol  
., 1960, №  
тность р-н  
в бензи-

оказывает влияние различное содержание С в различ-  
ных сортах бензина, а также присутствие малых кол-в  
Вг, S и Р. Применение в качестве внутреннего стан-  
дарта Вг лишь немного улучшает точность. Для уве-  
личения точности Вг в 30—40 раз авторы предлагают  
добавлять в бензин 1 об.% этиленбромид и исполь-  
зовать в качестве внутреннего стандарта Вг (линия  
Вг-К<sub>Р</sub>). Этот метод позволяет для определения Рb  
во всех сортах бензина построить одну рабочую кри-  
вую. Точность определения 1,5—4,0%. Продолжитель-  
ность анализа 15 мин. Л. Смирнов

5Д161. О хроматографическом количественном  
анализе углеводородных смесей состава C<sub>5</sub>. Стерли-  
гов О. Д., Туркельтауб Н. М., Жуховицкий  
А. А., Казанский Б. А. В сб.: «Хроматография, ее  
теория и применение». М., АН СССР, 1960, 287—290.—  
См. РЖХим, 1959, № 17, 60607; 1960, № 12, 47211.

5Д162. Быстрое определение 3-хлорпропена мето-  
дом метоксимеркурирования. Mallik Kanai Lal.  
Rapid determination of 3-chloropropene by methoxym-  
ercuriation. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 10, 1369—1370  
(англ.).—Изучено метоксимеркурирование 1- и 3-хлор-,  
2,3-дихлор- и 3-хлор-2-метилпропена в присутствии  
ускоряющей р-ции HClO<sub>4</sub> в среде CH<sub>3</sub>OH (см. РЖХим,  
1955, № 7, 11945). Количественно реагирует только  
3-хлорпропен (I). Навеску 0,05—0,1 M р-ра I в CH<sub>3</sub>OH  
вносят в склянку с притертой пробкой, прибавляют  
соответствующее кол-во 1 M р-ра Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH,  
содержащего 0,005—0,01 M HClO<sub>4</sub>, и оставляют на  
15 мин. Прибавляют 1—2 капли 0,2%-ного р-ра ди-  
фенилкарбазона в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и титруют избыток реактива  
0,1 н. р-ром HCl в бутаноле (РЖХим, 1959, № 20, 71272).

Ю. Ляте

5Д163. Разделение продуктов хлорирования смеси  
пропана и пропилена методом газо-жидкостной хро-  
матографии. Singliar M., Bobák A., Břida J.  
Oddělování chlórovaných propán-propénov plynovou  
chromatografiou. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 3, 209—214  
(словацк.; рез. русск., англ.).—Установлена возмож-  
ность выделения и определения аллилхлорида (I) и  
разделения и определения сопутствующих хлорпропа-  
ноидов в смеси, получаемой при хлорировании про-  
пилена. Анализ проводили методом газо-жидкостной  
хроматографии при 100° или соответственно 70 и 100°  
на колонках (с катарометром) длиной 200 см и внут-  
ренним диам. 0,6 см, заполненных этиленгликолем  
(20%) или соответственно трифенилфосфатом (II)  
(16,7%) на SiO<sub>2</sub> (частицы размером 0,2—0,4 мм). Газ-  
проявитель N<sub>2</sub> пропускали со скоростью 32,5 мл/мин.  
Копия определения проводили измерением высот соот-  
ветствующих пиков на хроматограмме; эти высоты на-  
ходятся в линейной зависимости от кол-в I, изопропил-  
хлорида и 1,2-дихлорпропана в смеси. Найдено, что  
лучшей неподвижной фазой является II. Приведены  
объемы удерживания 16 моно- и дихлорпропаноидов,  
сопутствующих I. Б. Колоколов

5Д164. Быстрая хроматография карбоновых кислот  
на бумаге. Hammarberg Gurli, Wickberg  
Börje. Rapid paper chromatography of carboxylic acids.  
«Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 882—884 (англ.).—  
Путем хроматографирования методом нисходящей  
хроматографии на бумаге Batman № 1, дважды пропи-  
танной смесью диметилсульфоксид (I) — толуол (1:3  
по объему), отжатой и высушенной в течение 1 мин.  
при 60° при применении в качестве элюента петр.  
эфира (т. кип. 60—71°), изопропилового эфира или ди-  
этилового эфира (II), содержащего 4% I, достигнуто  
разделение предельных к-т C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> с неразветвленной  
цепью (ПКН), 4 алициклич. (АК) и 4 двусосновых  
предельных к-т. Размер пробы 1—2 мл 2%-ного р-ра  
к-т в II. После проявления хроматограмму, не высу-  
шивая, дважды выдерживают в атмосфере NH<sub>3</sub> и  
обрызгивают р-ром смешанного индикатора (200 мг

метилового красного и 200 мг бромтимолового синего  
растворяют в 100 мл формалина и 400 мл этанола и  
устанавливают рН 5,2, прибавляя р-р NaOH). Весь ана-  
лиз продолжается < 2 час. Приведены значения R<sub>f</sub> для  
исследованных в-в и установлено, что они возра-  
стают при увеличении числа С-атомов к-ты, полярно-  
сти элюента и содержания влаги в бумаге. ПКН дви-  
жутся быстрее, чем АК, имеющие то же число С-ато-  
мов. Пятна к-т на хроматограммах имеют почти круг-  
лую форму. Б. Колоколов

5Д165. Разделение и определение алифатических  
дикарбоновых кислот. II. Распределительная хромо-  
графия на бумаге кислот C<sub>3</sub>—C<sub>11</sub>. Kobayashi Ta-  
dashi, Miyazaki Shoji. «Tokai kōgō siken-shō ho-  
koku, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo»,  
1960, 55, № 3, 76—81, 9—10 (японск.; рез. англ.).—Для  
разделения дикарбоновых к-т (ДКК) C<sub>3</sub>—C<sub>11</sub> методом  
восходящей хроматографии подвижные (ПФ) и не-  
подвижные фазы (НФ) приготавливали следующим  
образом: определенные объемы жидкого парафина (V<sub>1</sub>),  
бензола (V<sub>2</sub>) и уксусной к-ты (V<sub>3</sub>) прибавляли к опре-  
деленному кол-ву воды (V<sub>4</sub>), полученную смесь встря-  
хивали и разделяли на 2 части. Верхний слой, содер-  
жащий в основном парафин и бензол, использовали  
в качестве ПФ, нижний слой, состоящий главным  
образом из CH<sub>3</sub>COOH и воды, — в качестве НФ. Была  
испытана серия смесей, отличающихся колич. соста-  
вом компонентов; во всех случаях сумма V<sub>1</sub> + V<sub>2</sub> рав-  
нялась сумме V<sub>3</sub> + V<sub>4</sub>. Полоски хроматографич. бума-  
ги насыщали парами НФ, хроматографировали при  
т-ре 15—30°; доля парафина в ПФ (А) менялась от 4  
до 20% и доля CH<sub>3</sub>COOH в НФ (В) — от 30 до 70%.  
Удовлетворительные результаты разделения ДКК по-  
лучены при следующих условиях: А = 20, В = 60,  
т-ра 25° для C<sub>3</sub>—C<sub>11</sub> и выше; А = 4, В = 65, т-ра 20  
или 25° для C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub>; А = 20, В = 50, т-ра 25° для  
C<sub>8</sub>—C<sub>11</sub>. Во всех случаях монокрбоновые к-ты (С<sub>2</sub>  
и выше) двигаются на хроматограммах вместе  
с фронтом р-рителя и не мешают открытию ДКК.  
Определены значения R<sub>f</sub> для разных смесей р-рителей  
и обсуждена зависимость R<sub>f</sub> от состава смеси и т-ры.  
Сообщение I см. РЖХим, 1961, № 4, 4Д136.

По резюме авторов  
5Д166. Фотометрическое определение мономерных  
эфиров акриловой и метакриловой кислот в воздухе.  
Sedivec V. Fotometrische Bestimmung der mono-  
meren Ester der Acryl- und Methacrylsäure in der  
Atmosphäre. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960,  
25, № 3, 897—905 (нем.; рез. русск.).—Изучено взаимо-  
действие мономерных эфиров акриловой (I) и мета-  
криловой (II) к-т с гидроксидом (III) и образо-  
вание окрашенных комплексных соединений из полу-  
чающихся гидроксидов к-т (ГК) и солей Fe(3+).  
Вследствие неустойчивости III его вводят в реакцион-  
ную смесь в виде хлоргидрата и затем выделяют при  
помощи NaOH. Р-ция протекает хорошо только при  
40-кратном избытке III. Выход ГК зависит от значе-  
ния рН среды и достигает максимума при конц-ии  
едкой щелочи 0,07 н. и т-ре < 20°; в этих условиях  
р-ция с I протекает количественно за 10 мин., с II — за  
30 мин. Интенсивность окраски комплекса ГК с солью  
Fe(3+) зависит от рН р-ра и от конц-ии ионов Fe<sup>3+</sup>,  
достигает максимума при конц-ии HCl в р-ре 0,1 н.  
и конц-ии Fe<sup>3+</sup> 0,04 M; с возрастающей кислотностью  
интенсивность окраски уменьшается в результате дис-  
социации комплекса. Максимум поглощения р-ров  
комплексов I и II при ~530 м. Эти р-ции использо-  
ваны для определения I и II в воздухе 10—25 л ана-  
лизируемого воздуха пропускают со скоростью 0,2—  
0,4 л/мин через поглотительный сосуд, содержащий  
10 мл изопропанола, охлажденного в смеси льда и  
поваренной соли. Р-р переносят в мерную колбу емк.  
25 мл, смывают его остатки из поглотительного сосуда  
5 мл воды, доводят т-ду р-ра до 20±2°, прибавляют

1,5 мл 2,5 н. р-ра хлоргидрата I и 2 мл 2,5 н. р-ра NaOH и оставляют при встряхивании на 10—20 (I) или 30—40 (II) мин. К р-ру прибавляют 5 мл р-ра FeCl<sub>3</sub> (27 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в 300 мл 2,5 н. HCl в 500 мл р-ра), встряхивают до растворения Fe(OH)<sub>3</sub>, доводят р-р водой до метки и через 30 мин. фотометрируют при 530 мμ. Метод дает воспроизводимые результаты; максим. ошибка ±5%. Определению мешают сложные эфиры других органич. к-т и присутствие большого кол-ва альдегидов и кетонов. Vladimir Kostka

5Д167. Определение оксикислот методом фотохимического окисления церием (4+). Mathur N. K., Rao S. P. Estimation of hydroxy acids by photochemical oxidation with Ce (IV). «Current Sci.», 1960, 29, № 3, 92 (англ.).—Усовершенствован метод определения о-оксикислот, основанный на их окислении церием (4+) в среде 2 н. или 4 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Облучение реакционной смеси светом с длиной волны 575 мμ сокращает время р-ции до 15—30 мин. Для окисления применяют известное кол-во р-ра соли Ce<sup>4+</sup> и определяют кол-во вошедшего в р-цию Ce<sup>4+</sup> титрованием избытка Ce<sup>4+</sup> после облучения смеси р-ром соли Fe(2+) в присутствии ферроина. Метод применим и для определения микроколичеств указанных в-в; его можно распространить также на полиоксисоединения.

И. Титова  
5Д168. Фотометрическое определение ε-капролактама. Horáček J., Malkus Z. Die colorimetrische Bestimmung von ε-Caprolactam. «Z. analyt. Chem.», 1960, 175, № 6, 415—421 (нем.).—Изучен фотометрич. метод определения ε-капролактама (I) в виде краснокислотного комплекса, образованного гидроксамом, получающимся в щел. среде из I, с Fe<sup>3+</sup>. Рекомендованы оптимальные условия определения. В пробырку смешивают 1 мл 4,5 М р-ра NaOH с 1 мл 1 М р-ра NH<sub>2</sub>OH·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прибавляют 1 мл нейтр. р-ра пробы, содержащей 0,02—15 мг I, и выдерживают 4,5 часа на водяной бане при 60±1°. Затем пробырку быстро охлаждают, прибавляют 1 мл 4,5 н. HCl и 1 мл 0,74 М р-ра FeCl<sub>3</sub> в 0,1 н. HCl, смесь разбавляют до объема 10 мл и через 5—10 мин. фотометрируют при 500 мμ. Ошибка ≤4%. Сахароза, α- и ε-аминокапроновые к-ты не мешают определению, этанол при высокой конц-ии мешает. Ослабляющее окраску влияние солей возрастает в ряду KCl < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < NaCl. Чтобы нейтрализовать влияние солей, следует строить калибровочную кривую по р-рам, содержащим те же кол-ва солей. Метод пригоден для определения содержания I в полимере после его выщелачивания.

Ю. Лянде  
5Д169. Исследование соединений металлов с полиоксисилированными соединениями. 2. О поглощении в ультрафиолетовой области спектра. Tamaki Yasaka. «Nihon дайтаку когаку канкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol. Nihon Univ.», 1960, № 21, 29—31 (японск.; рез. англ.).—В щел. среде сахариды, так же как и кетоны, поглощают при 220—240 мμ. Поглощение обусловлено спирт. OH-группами, но не CO-группами. Возможно колич. фотометрич. определение глицерина в УФ-свете при 217—219 мμ в щел. р-ре (0,005—0,1 М р-р по щелочи) при отсутствии мешающих в-в. Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 9, 35418. Б. Маноло

5Д170. Определение хлорендовой кислоты в жароустойчивой краске. Esposito G. G., Swann M. H. Determination of chlorendic acid in fire-retardant paint. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 6, 680—681 (англ.).—Метод определения хлорендовой (3,6-эндихлорметил-3,4,5,6-тетрахлор-Δ<sup>4</sup>-тетрагидрофталевой) к-ты (I) в жароустойчивой краске основан на осаждении I в виде К-соли, не растворимой в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, и изопропиловом спирте (II), превращении соли в свободную к-ту и титровании последней в неводн. среде. 0,5—1,0 г образца растворяют в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, прибавляют 50 мл 1 н. р-ра КОН в II и выдерживают 1 час в кипящей

водяной бане. К-соль I отфильтровывают, промывают смесью II—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:2) и диэтиловым эфиром (III), растворяют в 50 мл воды, переносят р-р в делительную воронку, прибавляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) в избытке и экстрагируют I последовательно 75, 50 и 50 мл III. Экстракты соединяют, промывают водой от H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прибавляют 75 мл абс. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и титруют I 0,2 н. р-ром КОН в CH<sub>3</sub>OH в присутствии м-крезолового пурпурного. Результаты совпадают с результатами анализа по содержанию хлора. Л. Быкова

5Д171. Анализ многокомпонентных смесей по спектрам поглощения в инфракрасной области. Сообщение 2. Определение изомеров хлоркумоллов, третичных бутилхлорбензолов и хлордифенилметанов. Михаленко Ю. Я., Лебедев Н. Н., Колчин И. Р., Кутырина Е. Г. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 4, 495—499 (рез. англ.).—Описан метод анализа смесей изомеров хлоркумола (I), третичного бутилхлорбензола (II) и хлордифенилметана (III) по спектрам поглощения в ИК-области. Колич. определения проводят по калибровочным кривым, полученным для р-ров I, II, III в CS<sub>2</sub>. В случае несоблюдения закона Бера используют методы последовательного приближения. Для определения изомерных I, II и III в качестве аналитич. длин волн рекомендуются следующие: о-I 13,27 мμ, м-I 12,77 мμ, п-I 12,11 мμ, о-II 13,03 мμ, м-II 12,75 мμ, п-II 12,10 мμ, о-III 13,35 мμ, м-III 12,95 мμ, п-III 12,63 мμ. Приведены спектры изомерных I, II и III в интервале 8—14 мμ. Средняя относительная ошибка анализа 4%. Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 19, 77156. И. Титова

5Д172. Количественное определение орто-, мета- и пара-крезолов по инфракрасным спектрам поглощения. Чумаевский Н. А. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 957—959.—Предложена методика анализа смесей крезолов по ИК-спектрам их р-ров в CS<sub>2</sub>. Аналитич. частоты для о-, м-, п-крезолов (частоты, отвечающие неплоским колебаниям C—H-связей ароматич. цикла) соответственно равны 756, 778, 816 см<sup>-1</sup>. Колич. определения проводились методом построения аналитич. кривых. Ошибка определения ~2%. Приведены ИК-спектры крезолов в пределах 1800—600 см<sup>-1</sup> и аналитич. кривые. И. Титова

5Д173. Спектры комбинационного рассеяния фенолов и крезолов и количественный анализ их смесей. Алексеев И. А., Семернева Г. А. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 7, 79—82.—Предложен метод колич. анализа смесей фенола и изомеров крезола с помощью спектров комб. расс., основанный на определении интенсивности аналитич. линий в-в в смеси. Предварительно многократно снимают спектры чистых в-в и определяют интенсивности аналитич. линий в-в в смеси. Интенсивность спектров комб. расс. в смеси циклогексана (ν = 802 см<sup>-1</sup> [250]). Отклонение результатов анализа искусств. смесей от истинного содержания компонентов ≤2—3%. Наличие водородных связей практически не влияет на аналитич. частоты линий и их интенсивности. Приведены частоты комбинационного рассеяния фенола и крезолов.

И. Титова  
5Д174. Количественное определение пирокатахинов в технических продуктах методом хроматографии на колонке. Leibnitz E., Behrens U., Czech E. Die quantitative säulenchromatographische Bestimmung von Brenzkatechinen in Produkten. «J. prakt. Chem.», 1960, 11, № 1-2, 73—81 (нем.).—На примерах технич. продуктов, содержащих фенолы, разработан метод разделения и определения пирокатахина, гомопирокатахина, изогомопирокатахина и суммы остальных пирокатахинов методом распределительной хроматографии на колонке длиной 120 см и диам. 1 см, заполненной целлюлозным порошком, насыщенным водой. Набавку для колонки готовят, разрезая хроматографич. бумагу, мельчая ее 8 час. на шаровой мельнице, 4 часа на десковой мельнице и выдерживая 5 дней в чашке Петри напыленной водой. В качестве элюента применяют

нившийся слой смеси  $\text{CCl}_4$  — *n*-бутанол — вода (97,5 : 2,5 : 100) и собирают фракции по 3 мл при объеме анализируемой пробы 5 мл, содержащей ~30 мг пирокатехина и растворенных в элюенте. Полученные фракции переносят в делительную воронку, прибавляют 2 мл *p*-ра 0,45 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 1,25 г  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл воды, 20 мл дистил. воды и 10 мл буферного *p*-ра (24 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 1 л воды). встряхивают полученный *p*-р, переносят верхний слой в кювету и фотометрируют через 3 мин. Для предварительной оценки в-в, присутствующих в анализируемой пробе, пробу предварительно хроматографируют на бумаге. При удлинении хроматографич. колонки можно обеспечить полное разделение фенолов.

Б. Колоколов  
5Д175. Исследование взаимодействия между хинонами и углеводородами при помощи микроаналитического определения температуры плавления смесей. Laskowski Donald E. Interaction of quinones and hydrocarbons investigated by microscopic mixed fusion analysis. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 9, 1171—1176 (англ.). — В целях изыскания новых реагентов для субклассификации различных органич. соединений, в частности углеводородов (УВ), определены т-ры плавления смесей 9 хинонов (Хи) и 30 УВ. Т-ры плавления измеряли на нагревательном столике Кофлера. Для исследования возможности образования мол. продуктов присоединения (МПП) наблюдали за плавлением смешанной зоны во время ее застывания. Если МПП не образовывался, препарат вновь нагревали до повторного расплавления ~1/2 смешанной зоны и изучали процесс застывания под микроскопом. В случае образования МПП и соответственно окрашенной твердой смешанной зоны, бинарные смеси данного УВ и одного из Хи наблюдали в условиях повышения т-ры до точки, находящейся выше т-ры плавления всех компонентов. Если и в этом случае образования МПП не наблюдали, считали, что для данной бинарной системы не существует устойчивой твердой МПП. Установлено, что пирен образует твердые МПП с 1,4-, 2-метил-, 1,4-, 2,5-диметил-, 1,4-бензохинонами и с 2-метил-, 1,4-нафтохиноном, а 3,4-бензипирен — с 2,5-диметил-, 1,4-бензохиноном, 1,4- и 2-метил-, 1,4-нафтохинонами. Большинство других УВ таких МПП не образуют. Приведены т-ры плавления эвтектич. продуктов присоединения и МПП для ряда Хи и УВ и сделан вывод о пригодности Хи в качестве реагентов для субклассификации УВ при микроаналитич. определениях, основанных на исследовании т-р плавления смесей.

Т. Леви  
5Д176. Определение малых количеств аминов с помощью катионитной бумаги. Lewandowski A., Jarczewski A. Estimation of small amounts of amines by means of cationite paper. «Talanta», 1960, 4, № 3, 174—177 (англ.; рез. нем., франц.). — Описано определение микрограммовых кол-в аминов методом хроматографии на катионитной бумаге. Исследуемый *p*-р наливают в углубление фарфоровой пластинки, куда опускают конец полосы бумаги Ватман № 1, соединенной сверху с полосой катионитной бумаги (содержание катионита 10%). Избыток *p*-ра, прошедшего через обе полосы, удаляют с помощью фитиля из лигнина; все устройство помещают в закрытую камеру. После перехода всего *p*-ра на бумагу в углубление на пластинке помещают несколько капель воды или разб. *p*-ра с тем же pH, что и исследуемый *p*-р для вымывания в-ва из бумаги Ватман на катионитную. Пятна на катионитной бумаге открывают с помощью конго красной (для жирных аминов), окислов азота (для диметил- и диэтиланилина), 2%-ного *p*-ра  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , подкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для *o*-фенилендиамина и бензидина), или диазотированием окислами азота и последующим образованием *p*-ром  $\alpha$ -нафтиламина. Доказано, что площадь пятен на хроматограмме пропорциональна кол-ву амина; это дает возможность колич. определе-

ния аминов с ошибкой  $\pm 1$ —3% (при этом необходимо, чтобы хроматографируемые *p*-ры имели одинаковый объем). Ряд ароматических аминов хроматографируют из кислых *p*-ров. Показано, что конц-я  $\text{HCl}$  влияет на размер пятна: недостаток кислоты вызывает уменьшение зон, избыток — увеличение, что дает возможность нахождения точки эквивалентности.

Э. Усова  
5Д177. Определение первичных ароматических аминов и соединений, содержащих реакционноспособные метиленовые группы, методами диазотирования и *C*-нитроирования при помощи алкилнитритов. Mathur N. K., Rao S. P., Narain Dau. Determination of aromatic primary amines and compounds containing reactive methylene groups by diazotisation and *C*-nitrosation reaction using alkyl nitrites. «Analyst. chim. acta», 1960, 23, № 4, 312—316 (англ.; рез. франц., нем.). — Описано потенциометрич. титрование в-в методами диазотирования и *C*-нитроирования при помощи этанольных *p*-ров алкилнитритов (АН) вместо нитритов цел. металлов. К 10 мл 0,05 *M* *p*-ра в-ва в смеси  $\text{HCl}$  —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  прибавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и титруют (погрузив носик бюретки под уровень жидкости) потенциометрически 0,2 *M* *p*-ром бутил- или этилнитрита в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $5 \pm 0,5^\circ$  с выдержкой 2 мин. Индикаторный электрод —  $\text{Pt}$ -спираль, электрод сравнения — к.э. Титрованные *p*-ры АН устойчивы в течение 10 дней. Успешно проведено титрование хлоридратов анилина,  $\alpha$ -нафтиламина, *m*-, *p*- и *o*-нитроанилина, *n*-толуидина, бензидина, *n*-хлоранилина, *m*- и *p*-фенилендиаминов *o*-аминобензойной к-ты, ацетилацетона и димедона.

Ю. Лянда  
5Д178. Спектрофотометрический анализ изомерного состава смесей толуиленидиаминов и толуиленидиацианатов. Финкельштейн А. И., Бойцов Е. Н. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 8, 959—963. — Предложен спектрофотометрич. метод анализа смесей 2,4- и 2,6-толуиленидиаминов (I и II) и смесей 2,4- и 2,6-толуиленидиацианатов (III и IV), основанный на измерениях ИК-спектров *p*-ров I—IV в нитрометане. При использовании метода сетки (см. РЖХим, 1958, № 19, 64149 и РЖХим, 1960, № 1, 1966) точность анализа 1,5—2,00%. Аналитич. линии для I и II равны соответственно 11,86 и 12,87, для III и IV — 12,35 и 12,80 м. Процентный состав смесей находят решением соответствующих систем ур-ний. Приведены коэф. поглощения I—IV.

И. Титова  
5Д179. Микрокристаллоскопия органических соединений Часть VIII. Применение солей аминов с дибензофуран-2-сульфокислотой в качественном органическом анализе. Dunbar Ralph E., Ferrin Frederick J. Organic chemical microscopy. Part VIII. Dibenzofuran-2-sulfonic acid salts of amines in qualitative organic analysis. «Microchem. J.», 1960, 4, № 2, 167—179 (англ.). — Дибензофуран-2-сульфокислоту (I) получают нагреванием 67 г дибензофурана и 97 г 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на паровой бане в течение 1 часа. Смесь выливают в 300 мл воды, выдерживают несколько часов при  $0^\circ$ , осадок I отфильтровывают, перекристаллизуют из воды, высушивают над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затем в вакууме (кристаллы, т. пл. 147—147,5°). Для получения солей аминов (A) 1—2 г A растворяют в воде или в разб.  $\text{HCl}$ , прибавляют эквивалентное кол-во I, осадок отфильтровывают, перекристаллизуют из воды или водн.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , высушивают сначала на воздухе, затем в вакууме при  $85^\circ$ . Приведены т-ры плавления, растворимость в воде при  $0^\circ$ , содержание S и N и микрофотографии ряда полученных солей. Установлено, что из 31 исследованных A большинство образует нерастворимые в воде соли, пригодные для выделения и очистки. *N,N*-диэтиланилин и изохинолин образуют не кристаллизующиеся масла. Соли более растворимы в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , чем в воде. Т-ры плавления солей достаточно отчетливы для идентификации соответствующих *o*-, *m*- и *p*-Толуидины образуют соли с т. пл. 242—243, 205—206



и 232—234° соответственно. Часть VII см. РЖХим, 1960, № 17, 69299.

5Д180. Хлорамин Т как реактив для титриметрических определений. Определение органических производных гидразина. Singh Balwant, Sahota S. S., Singh R. P. Chloramine-t as volumetric reagent: determination of organic derivatives of hydrazine. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 7, 392—394 (англ.).—Описано применение хлорамина Т (I) в качестве окислителя для определения производных гидразина: хлоргидратов семикарбазида, 4-фенилсемикарбазида и фенилгидразина, замещенных семикарбазонов, бензилгидразина, бензаллазина, тиосемикарбазида и β-формилфенилгидразина. Титрование ведут в присутствии индикатора — смеси р-ра JCl с  $\text{CHCl}_3$ , или потенциометрически. В первом случае к исследуемому в-ву прибавляют 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 45 мл конц. HCl, 5 мл 0,02 M р-ра JCl и 5 мл  $\text{CHCl}_3$  и титруют 0,05 M р-ром I до появления светложелтой окраски р-ра и пурпурной окраски слоя  $\text{CHCl}_3$ . Во втором случае к испытываемому в-ву прибавляют 40 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , конц. HCl до конц-ии 5—5,5 н., 1 каплю 0,005 M р-ра KJ в качестве катализатора и титруют потенциометрически с Pt- и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -электродами 0,05 M р-ром I. Метод дает очень точные результаты.

Ю. Лянде  
5Д181. Количественное определение сульфамидов с помощью ионообменной бумаги. Lewandowski A. Die quantitative Bestimmung von Sulfonamiden mittels Ionenaustauscherpapier. «Analyst. chim. acta», 1960, 23, № 4, 317—321 (нем.; рез. англ., франц.).—Для определения микрограммовых кол-в сульфамидов (CA) применена хроматография на катионитной бумаге (KB). Полосу KB соединяют с исследуемым р-ром с помощью фитиля из лигнина; лигнин применяют и для отвода избытка р-ра, прошедшего через полосу KB. Операцию проводят в закрытой камере; в случае разделения и определения сульфанилгуанидина (I) и красного стрептоцида (II) камеру насыщают парами смеси  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  (3:2). Пятна открывают с помощью реактива Эрлиха. Площадь зон пропорциональна конц-ии (необходимо, чтобы хроматографируемые р-ры имели одинаковые объемы); ошибка определения  $\pm 3\%$ . Показано, что при оптимальной кислотности, необходим для разделения и определения I и II, pH равно 2—6; в случае других CA необходима среда со значением pH 7,5. Для получения четких зон необходимо, чтобы отношение конц-ии CA к конц-ии посторонних солей было  $\leq 1:1$ .

Э. Усова  
5Д182. Количественное определение конденсированных ароматических углеводородов в керосино-газойлевых фракциях долинской и битумной нефтей по спектрам поглощения в ближней ультрафиолетовой области. Лизогуб А. П., Скаляр В. Т. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 4, 517—520 (рез. англ.).—Метод основан на спектрофотометрировании в интервале 295—330 мμ 2-3-градусных фракций, полученных после хроматографического разделения на силикагеле и последующей ректификации. Кол-во нафталина, фенантрена и гомологов антрацена определяют по ф-ле  $A = K_{\lambda} \cdot 100 / K_{\lambda}$ , где  $A$  — вес.%,  $K_{\lambda}$  — уд. коэф. поглощения объединенных фракций для данной длины волны,  $K_{\lambda}$  — то же для чистых углеводородов. Кол-во α- и β-метилнафталинов находят решением системы ур-ний (для 314 и 319 мμ):  $K'_{314} = K_{314}(\alpha) \cdot C(\alpha) + K_{314}(\beta) \cdot C(\beta)$ ;  $K'_{319} = K_{319}(\alpha) \cdot C(\alpha) + K_{319}(\beta) \cdot C(\beta)$ , где  $C$  — определяемые конц-ии α- и β-метилнафталинов (г/мл). Для колич. анализа сложных смесей используют ф-лу для группового определения. Суммарная относительная ошибка  $\pm 10\%$ . В керосино-газойлевых фракциях долинской и битумной нефтей найдены нафталин, метилнафталины, диалкилнафталины, триалкилнафталины, фенантрен, 2,3-диалкилфенантрен и гомологи антрацена. И. Т.

5Д183. Органический анализ. XIX. Микрофлуоресцентный метод определения гидразидов изоникотиновой кислоты. Momose Tsutomu, Ueda Yo, Mukai Yoshiko, Watanabe Kyoko. «Якугакку зассхи, J. Pharmac. Soc. Japan», 1960, 80, № 1, 225—228 (японск.; рез. англ.).—Установлено, что 2-метил-1-нафталальдегид взаимодействует с гидразином (I) в среде разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем образуется альдазин, обладающий сильной желто-зеленой флуоресценцией. В р-ции использована для открытия микроколичеств I гидразид изоникотиновой к-ты (II), который легко гидролизуетсся с выделением гидразина при действии водн. р-ра NaOH. Открываемый минимум I и II соответственно 0,01 и 0,1 γ в 1 капле водн. р-ра. Максимальная интенсивность флуоресценции (ИФ) альдазина при 534 мμ. ИФ линейно зависит от конц-ии при конц-ии 0,02—0,8 и II 0,4—12,5 γ/мл. Определению не мешают  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , мочевина, глюкоза, глицерин, сульфаниламид-аланин, L-лейцин, креатинин, KCl, NaCl,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ ; мешают фенол и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Сообщение XVIII см. реф. 5Б111.

По резюме авторов  
5Д184. Метод идентификации ртутьорганических (арильных) групп и количественного определения ртутьорганических соединений. Hetnarski Bogumil, Hetnarska Krystyna. Metoda identyfikacji grup alkilo(arylo)-rtęciowych i ilościowego oznaczania rtęci w związkach N-rtęcioorganicznych. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 2, 457—463 (польск.; русск., англ., нем.).—Идентификация N-ртутьорганических соединений (АРОС) основана на р-ции с меркаптаном (Мн) (РЖХим, 1958, № 5, 15568; 1959, № 2, 5866; 1959, № 10, 36163), определению образовавшихся осадков соединений типа  $\text{R}'-\text{S}-\text{Hg}-\text{R}$  и определению т-ры плавления последних. Около 0,001 моля АРОС растворяют в 8—20 мл безводн. этанола, прибавляют стехиометрич. кол-во Мн, кипятят 5 мин., прибавляют стехиометрич. кол-во  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в 3 мл безводн. этанола, разбавляют водой до появления осадка, смесь охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают его водой. В качестве Мн применяют 2-меркаптобензотиазол (I), 2-меркаптобензоказол и 2-меркаптобензимидазол. Приведены т-ры плавления продуктов взаимодействия 12 АРОС с указанными Мн. Для колич. определения АРОС  $\sim 0,1$  г пробы нагревают до кипения в 25 мл 0,01 н. спирит. р-ра Na-соли I, прибавляют 200 мл насыщ. водн. р-ра NaCl, осадок отфильтровывают, промывают  $\sim 12\%$ -ным р-ром NaCl и избыток I в фильтрате титруют 0,01 н. р-ром  $\text{J}_2$  в присутствии 10 мл 1%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 5 мл р-ра крахмала. Погрешность определения  $\pm 0,3\%$ .

Н. Турнаев  
5Д185. n-Бутилгалосиланы. Определение силианового водорода в жидкостях. Anderson Herbert. n-butylhalosilanes. Determination of silane hydrogen in liquids. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1323—1324 (англ.).—Изучено взаимодействие n-бутилгалосиланов  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  и  $\text{J}_2$ , при котором образуются соответственно  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiH}_2\text{Cl}$  (I),  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiH}_2\text{Br}$  (II) и смесь  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiH}_2\text{J}$  с  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiH}_2\text{J}$ . Проведен гидролиз I, при котором образуется  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SiH}_2)_2\text{O}$ , и исследовано взаимодействие II с анилином. Описаны свойства шести новых n-бутилгалосиланов. Предложен новый быстрый и точный метод определения силианового водорода в жидких алкилсиланах по объему выделяющегося  $\text{H}_2$  в результате взаимодействия алкилгалосиланов со щелочами. В веску или отмеренный объем жидкого алкилгалосилана растворяют в небольшом подкисленном 95% этаноле, смешивают при комнатной т-ре полученный р-р в спец. приборе с р-ром КОН в метаноле или водн. р-ром NaOH и измеряют объем выделяющегося  $\text{H}_2$ . Ошибка метода  $< 2\%$ , продолжительность анализа 30 мин.

Ю. Лянде  
5Д186. Аналитические исследования поверхности активности. Сообщение IV. Идентификация поливинилэтиленгликолей и полиоксипропиленгликолей. J. A.

belli Turi Carla, De Giuli G. Ricerche analitiche sulle tensioattivi. Nota IV. Differenziazione fra poliossietilenglicoli e poliossипропилenglicoli. «Rend. Ist. super. sci.», 1960, 23, № 2, 140—145 (итал.; реф. англ.). — Метод основан на пиролизе. При разложении полиоксипропиленгликолей и полиоксипропиленгликолей и на открытии продуктов разложения —  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (I) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (II) — в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ), идентифицируемых методами хроматографии на бумаге и ИК-спектрометрии. Пробу 0,5—1 г помещают в расположенную наклонно пробирку с боковой отводной трубкой (приведена схема аппарата), заполненную вермикулитом; отводная трубка входит в пробирку, находящуюся в горлышке второй пробирки, соединенной боковой отводной трубкой с третьей пробиркой, содержащей поглотительный р-р (1 г 2,4-динитрофенилгидразина в смеси 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Пробирку с пробой нагревают до 350°; поглотительный р-р мутнеет вследствие образования ДНФГ I и II. Осадок отфильтровывают, промывают  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , перекристаллизовывают, кристаллы растворяют в петр. эфире, хроматографируют на бумаге Ватман № 1, пропитанной  $\text{CH}_3\text{OH}$ , насыщ. гептаном (III), III, насыщенным  $\text{CH}_3\text{OH}$ , и открывают ДНФГ на хроматограмме, образующие 10%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  и наблюдая в свете лампы Вуда, или идентифицируют ДНФГ по ИК-спектрам по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, № 5, 1964). Величины  $R_f$  ДНФГ I и II равны 0,20 и 0,32 соответственно. Метод применим для идентификации I и II в сополимерах. Сообщение III см. РЖХимБх, 1960, № 22, 30860.

Т. Левин 5Д187. Работы по хроматографии эпоксидных соединений. I. Поведение эпоксидных соединений при хроматографировании и их открытие на бумаге. II. Хроматография на бумаге производных эпоксидных соединений. Schäfer W., Nuck W., Jahn H. Arbeiten zur Chromatographie von Epoxydverbindungen. I. Das Verhalten von Epoxydverbindungen beim Chromatographieren und ihr Nachweis auf dem Papier. II. Papierchromatographie der Derivate von Epoxydverbindungen. «J. prakt. Chem.», 1960, 11, № 1-2, 1—10, 11—19 (нем.). — I. Проверена методика хроматографирования эпоксидных соединений (ЭС) в системе р-рителей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  — петр. эфир (7:2:1) (система А) и осаждающего открытия их р-рами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Ross S. C. «J. Chem. Soc.», 1950, 2257, London) и фенолфталеина. Показано, что эта методика дает удовлетворительные результаты лишь для глицидола (I), диглицидола эфира и 3-фенокси-1,2-диоксипропана (II) (чувствительность ~150 γ). Лучшие результаты дает открытие пятен с помощью  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и бромтимолового синего или путем превращения ЭС на бумаге в α-оксимини обработкой хроматограммы  $\text{NH}_3$ -газом и последующего образования р-ром нингидрина с  $\text{CdCl}_2$  или р-ром о-ацетоацетилфенола. Для проявления нелетучих гидрофильных ЭС на бумаге Шлейхер и Шюльц (Schleicher & Schüll) № 1 применяют систему А или смесь петр. эф. —  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (2:1:1). Изучение скорости миграции с бумагой эпихлоргидрина (III), 3-метокси-3-этокси-3-пропокси-(V), 3-аллилокси-, 3-бутоксипропанола-(VI) 1,2-эпоксипропанола показало, что непосредственно хроматографировать эти соединения нельзя, однако возможно их хроматографирование в виде производных. Приведен обзор аналитич. р-ций.

II. Изучено поведение I—VI при хроматографировании на бумаге в виде продуктов их взаимодействия с фенолсульфокислотами, пикриновой к-той, пикрамидом N-метилпикрамидом. Для получения производных ЭС фенолсульфокислоты смешивают 0,01 моля ЭС и 0,01 моля фенолсульфокислоты в 100 мл диоксана и выдерживают 3 часа, комнатная т-ра, после чего хроматографируют с помощью смесей циклогексан- $\text{CHCl}_3$  (1:1) и циклогексан —  $\text{C}_6\text{H}_6$  (10:1), содержащих 1%

$\text{CH}_3\text{OH}$ , или чистого циклогексана. Пятна открывают р-рами  $\text{FeCl}_3$  или диазотированной сульфаниловой к-ты в присутствии соды. Лучшие результаты получены при хроматографировании пикратов ЭС с помощью систем р-рителей циклогексан — толуол (2:1) на бумаге, импрегнированной 25%-ным р-ром формамида в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Пикраты ЭС получают кипячением смеси 0,01 моля ЭС и 0,011 молей пикриновой к-ты в 100 мл диоксана в течение 8 час. Один из возможных изомерных пикратов ЭС открывают по собственной оранжевой окраске, другой — в виде желтого, флуоресцирующего в УФ-свете пятна, появляющегося после обработки хроматограммы  $\text{NH}_3$ -газом.

Э. Усова

5Д188. Определение сахаров и родственных им веществ на бумаге из стеклянного волокна. Jaume G., Hahn G. Bestimmung von Zuckern und verwandten Stoffen an Glasfaserpapier. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 15, 520—522, I, II (нем.; реф. англ., франц., итал., исп.). — Для разделения восстанавливающих сахаров, урововых к-т (УК) и подобных им в-в применена хроматография на бумаге из стеклянного волокна фирмы Шлейхер и Шюльц (РЖХим, 1959, № 18, 60912). В-ва наносят на полоски бумаги, предварительно импрегнированной фосфатными буферными р-рами (рН 5,0 для сахаров, рН 7,5 для УК), и хроматографируют с помощью систем р-рителей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{H}_2\text{O}$  (4:5:1) (для сахаров) или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{CONH}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$  (150:25:25:1) (для УК). Для колич. определения соответствующие участки хроматограммы помещают в колбочки, добавляют 2—3-кратный избыток  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,05 н. или 0,01 н. р-р), нагревают 1 час при 95°, после охлаждения доводят объем до 50 мл, прибавляют 5 мл 5%-ного р-ра КJ и через 2 мин. титруют 0,01 н. р-ром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Аналогично проводят контрольный опыт с участком хроматограммы, не содержащим в-в. Ошибка определения ±5%.

Э. Усова

5Д189. Определение пентозанов в почвах. Mehta N. C., Deuel H. Zur Pentosanbestimmung in Böden. «Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde», 1960, 90, № 3, 209—218 (нем.). — Для определения содержания пентозанов (Пн) в почвах образец кипятят в  $\text{HCl}$ , отгоняют образующийся из Пн фурфурол (I) и определяют его в погоне весовым методом, осаждавая фтороглюцином, либо фотометрически с орсином, измеряя поглощение света при 630 мμ (Johansson A. «Svensk Papperstidn.», 1952, 55, 820). Исследованы оба указанных метода определения. Установлено, что никакие другие в-ва, находящиеся в почвах, кроме Пн и урововых к-т (УК), не образуют I при кипячении с  $\text{HCl}$ . Второй метод (при условии внесения поправки на содержание УК) дает более точные результаты, чем первый.

Ю. Л.

5Д190. Микрохимическое открытие характерных функциональных групп у ядра стероида. Axelrod Leonard R., Pulliam Jean E. Microchemical detection of characteristic functional groups on the steroid nucleus. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 9, 1200—1202 (англ.). — Описаны методы идентификации <15 γ стероидов (Ст) на фильтровальной бумаге (Б) или на бумажках хроматограммах, пригодные для использования при биохим. исследованиях или в органич. химии Ст. Пятна Ст на бумаге Ватман № 1 получают описанным ранее методом (РЖХим, 1956, № 9, 26010), р-ритель выпаривали в токе  $\text{N}_2$  и Б погружали в реактив (Рк). Для открытия 1,2-дикетонных в качестве Рк употребляли раствор 1 г  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{HCl}$  и 1 г гранулы  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 2 мл воды; Б, высушенную после обработки этим Рк, протягивали через 5%-ный р-р  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  или 1%-ный р-р  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ . Для открытия  $\text{C}_6\text{H}_5$ -групп в незамещ. орто-положении, Б погружали в смесь (1:1) 5%-ного р-ра кобальтнитрита Na и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревали до 90—100°. о-Оксифенолы открывали при помощи р-ра фтороглюцина в 1 н. р-ре  $\text{NaOH}$ , 1,3-диены при помощи 40%-ного р-ра  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после 1-минутного нагревания при ~90°.

Ди-трет-двойные связи между мостиками открываются р-цией со смесью (2:1) 40%-ного р-ра  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , соединения с кислотными группами (фенольными и карбоксильными) — р-цией с буферным р-ром бромкрезолового пурпурного в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , соединения с карбоксильными группами — последовательно проводимыми р-циями с р-ром хлористого тинила, насыщенного р-ром  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в 95%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 5%-ным р-ром  $\text{NaOH}$  в 95%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 10%-ным р-ром конц.  $\text{HCl}$  в 90%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 5%-ным р-ром  $\text{FeCl}_3$  в 95%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Группы  $\text{OH}$  у атома С в положении 3 открывают последовательными р-циями с  $\text{Pb}$ , приготовленным из 2,4-динитрофенилгидразина, и с 0,4%-ным р-ром  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 90%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Для дифференцирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -групп  $\text{OH}$  у атома С в положении 3 употребляют 1%-ный р-р дигитонина в 85%-ном  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , для открытия вторичной группы  $\text{OH}$  у атома С в положении 17—1%-ный р-р трет-бутилата  $\text{Al}$  в смеси 50 мл толуола и 50 мл циклогексана и модифицированный  $\text{Pb}$  Циммермана. Для дифференцирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -групп  $\text{OH}$  у атома С в положении 17 применяют р-цию с 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , к которым добавляют перед использованием 2 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2%-ный р-р  $\text{Br}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Чувствительность р-ций в большинстве случаев соответствует  $<10\gamma$   $\text{Ст}$  на  $1 \text{ см}^2$  Б. Т. Левин

**5Д191. Окисление периодатом. I. Определение серина и треонина посредством определения альдегидов и аммиака, образующихся при окислении периодатом.** Maros László, Perlé Molnár Ibolya, Schulek Elemér. Perjódátos oxidációk. I. Szerin és treonin meghatározása a perjódátos oxidáció során keletkező aldehideken és ammónián keresztül. «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 8, 321—324 (венг.; реф. нем.).—При окислении серина периодатом получаются формальдегид (при окислении треонина — искусный альдегид), глиоксильная к-та (I) и аммиак. При благоприятных условиях I окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCOOH}$  и кол-во аминокислоты может быть определено на основании определения кол-ва образующегося альдегида йодометрич. сульфитно-цианидным методом (РЖХим, 1961, 3Д209). Р-р 10—50 мМ аминокислоты смешивают с 5 мл 0,3 М р-ра йодной к-ты (II), затем подщелачивают, через 3—10 мин. р-р нейтрализуют и подкисляют искусной к-той и через 1 час (время, необходимое для полного окисления I) прибавляют 2—3 мл 1,5 М р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 0,5—1 мл 20%-ной  $\text{HCl}$ . Потом окисляют избыток сульфита йодом, прибавляют  $\text{KCN}$  и титруют р-ром  $\text{I}_2$ . По второму способу окисление проводят так же, но берут точно измеренное кол-во II, затем прибавляют 5 мл 8%-ного р-ра  $\text{NaHCO}_3$ , 0,5—1,0 г  $\text{KJ}$  и титруют выделяющийся йод р-ром  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$ . По третьему способу в микроперегонном приборе Шулека отгоняют аммиак, образующийся при окислении исследуемого в-ва периодатом в слабощел. среде (перед отгонкой прибавляют  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для восстановления избытка окислителя и для связывания альдегидов во время перегонки),  $\text{NH}_3$  поглощают водой и титруют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . И. Криштофори

**5Д192. Фотометрическое определение медной окисной соли пектиновой кислоты.** Kaláb M. Kolorimetrische Bestimmung von Kupfer (II)-Salz der Pektinsäure. «Collect. Czechoslov. Chem. Commun.», 1960, 25, № 3, 980—983 (нем.; реф. русск.).—Усовершенствован фотометрич. метод определения  $\text{Cu}$  в  $\text{Cu}$ -соли пектиновой к-ты (I) в среде  $\text{NH}_4\text{OH}$  (устранено мешающее влияние мутности фотометрируемых р-ров, вызванной присутствием макромолекулярных анионов  $\text{NH}_4$ -соли I). Предложено дифференциальное измерение экстинкции окрашенного в синий цвет мутного р-ра  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -комплекса по сравнению с водой и с тем же р-ром, обесцвеченным до светло-зеленого оттенка прибавлением комплекса III (II). 1,000 г пектина растворяют в 200 мл воды, после омыления нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по феноловому красному и разбавляют р-р до 250 мл. К 5,0—

20,0 мл р-ра прибавляют 50 мл воды и 15 мл 1%-ного р-ра  $\text{CuSO}_4$ ; осадок  $\text{Cu}$ -соли I отфильтровывают, промывают до исчезновения р-ции с  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , растворяют на фильтре в 1 н. р-ре  $\text{NH}_4\text{OH}$ , объем фильтрата доводят до 50 мл и фотометрируют р-р при 619 м $\mu$ , как описано выше. Для обесцвечивания  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -комплекса прибавляют  $\sim 0,1$  г твердого II. К. Кáмен

**5Д193. Новый быстрый анализ сополимеров методом газо-жидкостной хроматографии.** Logan Michael. New and rapid gas chromatography analysis of copolymer systems. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 17, 429—430 (англ.).—Кратко описан способ Национального бюро стандартов США качеств. и колич. анализа сополимеров (СП) на основе метилакрилата, метилметакрилата, этилакрилата, стирола и др. методом газо-жидкостной хроматографии продуктов пиролиза СП на колонках, заполненных диниофталатом на огнеупорном кирпиче. Для качеств. определения 2—3 г СП помещают в пробирку с отводной трубкой, находящаяся в воздушной бане, т-ру которой быстро повышают до 350°, продукты пиролиза собирают в пробирку, охлаждаемую льдом, и анализируют хроматографически. При количеств. определении пиролиза СП, помещенного в лодочку, проводят нагреванием проволоочной спирально до 400° в токе газа-проявителя в спец. проточн. камере, включенной в систему хроматографии. Точность определения  $\pm 0,5\%$ . Б. Колоколов

**5Д194. Новый химический метод определения воды в органических растворителях.** Jahr K. P., Fuchs J. Ein neue chemische Methode der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln. «Z. analyt. Chem.», 1960, 176, № 4, 269—282 (нем.).—Описан новый способ определения содержания влаги в органич. р-телях, использующий гидролиз трет-бутилового эфира ортованадиевой к-ты  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{VO}_4$  (I) в присутствии  $\text{NH}_3$  (РЖХим, 1960, № 5, 17509) или акридина (II). Исследуемый р-тель вносят в избыток р-ра 35—40 г/л 500 мл бензина и 500 мл  $\text{CHCl}_3$ , насыщенного  $\text{NH}_3$  (1 мл р-ра на 4 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Образующийся в результате гидролиза осадок ванадата  $\text{NH}_4$  отфильтровывают, промывают эфиром, растворяют в 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 40 мл р-ра к-т (150 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 150 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), разбавляют водой до 1000 мл), каплю р-ра индикатора (Na-соль N-метилдифениламин-п-сульфонислоты) и титруют р-ром соли  $\text{Fe}^{2+}$ . Если р-тель реагирует с  $\text{NH}_3$  (напр., ацетон), вместо  $\text{NH}_3$  применяют II. Определение проводят в спец. герметичной аппаратуре. Все реактивы и посуда должны быть тщательно высушены. Описанным методом определено содержание воды в различных бензинах, спиртах, галоидальках, простых и сложных эфирах, ацетоне, бензальдегиде, пиридине. Воспроизводимость результатов от  $\pm 0,2$  до  $\pm 3\%$ . Результаты близки к результатам, получаемым методом Фишера. Ю. Лейкин

См. также раздел *Общие вопросы: Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия и рефераты: Элементарный анализ 5Е70. Определение углеводородов 5Б119, 5И416, 5И419, —5И421, 5М195, 5М250, 5Н352; галоидопроявляющих 5Л274; спиртов 5Б104, 5Л275; альдегидов 5Б106, 5И422; фенолов 5И411 органических к-т 5Л277, 5Н359, 5С32, 5С39, 5С41, 5И412 азотистых соединений 5Б111; гетероциклических соединений 5Л276, 5Л279. Анализы: алкалоидов 5Б112, 5Л293, 5Н45; лекарственных в-в 5Л271, 5Л274, 5Л276, 5Л277, 5Л279, 5Л281—5Л287, 5Л291, 5Л292, 5Л294—5Л296, 5Л298, 5Л300—5Л305, 5Л309; нефтепродуктов 5М145, 5М147, 5М148, 5М237, 5М252; пестицидов 5Л492, 5Л497, 5Л514, 5Л513, 5Л532; полимеров 5П6, 5П260, 5П352; красителей 5Л206; твердых горючих ископаемых 5М116, 5М117 природных газов 5М251



## Е. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор А. И. Сарахов

5E1. Физика на службе химии. Высоковакуумная техника. Roberts M. W. Physics in the service of chemistry: high-vacuum techniques. «J. Roy. Inst. Chem.», 1960, 84, Aug., 275—282 (англ.).—Обзор. Библ. 44 назв.

5E2. Теория двухкристального спектрометра для нейтронографии. Willis B. T. M. Some theoretical properties of the double-crystal spectrometer used in neutron diffraction. «Acta crystallogr.», 1960, 13, № 10, 763—766 (англ.).—Получены зависимости интенсивности нейтронного пучка, отраженного монохроматором, от углового положения кристалломонохроматора («кривая качания» монохроматора) и интенсивности нейтронного пучка, отраженного вторым кристаллом также от его углового положения («кривая двойного отражения»). Вычислена угловая расходимость нейтронного пучка после отражения от второго кристалла, находящегося в положении брегговского отражения. Полученные зависимости позволяют определить мозаичность монохроматора из вида кривой качания, коллимирующий угол и положение монохроматора при миним. расходимости пучка, а также миним. апертуру счетчика.

5E3. Новые приборы для измерений в эмиссионной спектрографии. Lachin M. Nuovi strumenti di valutazione per la spettrografia di emissione. «Metallurgia Ital.», 1960, 52, № 6, 377—380 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Описаны новые модели микрофотометра и двойного спектропроектора. Микрофотометр работает по дифференциальной фотоэлектрич. схеме, предполагающей использование одного источника света (электролампы) и двух фотоумножителей. В качестве нуль-инструмента используется микроамперметр, регистрирующий усиленные сигналы фотоумножителей. Для компенсации фототоков служит потенциометр Непирот, отградуированный в единицах пропускания. Механич. часть обеспечивает микрометрич. перемещение фотоластинки с чувствительностью  $\sim 1 \mu$ . Микрофотометр используется для измерения величин пропускания и эффективной ширины спектральных линий. Двойной спектропроектор предназначен для сравнения двух фотоластичек и мало отличается от общепринятой по оптич. схеме.

5E4. Новый спектрограф с плоской решеткой. Kröplin Peter. A new plane grating spectrograph. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, A19, № 7, 308—310 (англ.).—Описан серийный спектрограф большой разрешающей силы фирмы Цейс с плоской решеткой для работы в области 2000—7000 Å. Сферич. зеркало с  $f = 2$  м служит одновременно коллиматорным и камерным объектом. Свет на зеркало попадает дважды: от входной цели и после дифракции на решетке. Отраженные второй раз лучи проходят над решеткой и дают изображение спектра. Обычно употребляемая решетка имеет 650 штрих/мм с конц-ей 84% света в первом порядке. Дисперсия 7,4 Å/мм. Предусмотрено использование и других решеток. Спектрометр имеет фотографич. регистрацию и слабенькую печатающую шкалу для длин волн. Требуемая часть спектра выводится на пластинку поворотом решетки.

5E5. Основные характеристики некоторых современных электрофотометров и спектрофотометров. Часть I. Calderoni Edgardo, Fiorenza Aldo. Caratteristiche principali di alcuni elettrofotometri e spettrofotometri attualmente in commercio. Parte I. «Metallurgia Ital.», 1960, 52, № 6, 381—386 (итал.).—Приведены краткие описания и основные характери-

стики некоторых фото- и электроколориметров и спектрофотометров, выпускаемых зарубежными фирмами.

5E6. Спектрограф с эшеллетом для близкой инфракрасной области. Rank D. H., Eastman D. P., Birtley W. B., Skorinko George, Wiggins T. A. Echelle-type spectrograph for the near infrared. «J. Opt. Soc. America», 1960, 50, № 8, 821—825 (англ.).—Описан автоматич. вакуумный спектрофотометр для области до 3  $\mu$ , имеющий двойной монохроматор с призмой и решеткой. Разрешающая способность  $\sim 0,03 \text{ см}^{-1}$ , точность определения положений линий  $\pm 0,002 \text{ см}^{-1}$ . Особенностью конструкции вакуумной юветы является замена переднего окна кварцевой линзой, фокусирующей изображение источника света на входную щель. Положения сканирующей системы, призмы и решетки передается на отметочное и маркирующее устройство с помощью сельсинных передач.

5E7. Спектрометр большой разрешающей силы с решеткой. Porto S. P. S., Szule A., Guimarães W. O. N., Pereira Neto J. R. High-resolution grating spectrometer. «J. Opt. Soc. America», 1960, 50, № 9, 921—922 (англ.).—Описан спектрометр для обертонной области с разрешающей силой  $5 \cdot 10^4$  ( $\lambda = 5480 \text{ Å}$ ). Оптич. схема Эберта с плоской решеткой 600 штрих/мм размером  $120 \times 75 \text{ мм}$  с максимумом блеска в 1 порядке у 1,4  $\mu$ . Сканирование спектра осуществляется поворотом решетки. Источник света — угольная дуга типа Руперта. Свет модулируется с частотой 22  $\text{гц}$ . Приемник излучения — фотосопротивление PbS.

5E8. Приборы для спектрофотометрических измерений. De Franceschi Franco. Gli apparecchi per la misura fotometrica spettrale. «Chimica», 1960, 36, № 6, 315—317 (итал.).—Дана общая характеристика и классификация современной аппаратуры, применяемой в абсорбционной и эмиссионной (пламенной) спектрофотометрии.

5E9. Автоматические устройства к аналитическим инструментам для записи показаний. Часть I. Спектрографы с эшеллетами. Hartley J. R. Automatic data recording for analytical instruments. Part I. The Echelle spectrograph. «Product. Group. U. K. Atomic Energy Author.», 1960, № 74, 11 pp., ill. (англ.).—Описаны новые усовершенствования в автоматич. записывающих системах, основанные на использовании стандартных деталей, и их применение в спектрографах с эшеллетами.

5E10. Последние усовершенствования инструментов для автоматических колориметрических химических анализов. Sheen Robert T., Serfass Earl J. Recent developments in automatic colorimetric chemical analysis instruments. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 87, № 2, 844—856 (англ.).—Описан ряд усовершенствований промышленных приборов для непрерывных анализов колориметрич. методом.

5E11. Быстросканирующий микрофлуориметр. Olson Rodney A. Rapid scanning microspectrofluorimeter. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 8, 844—849 (англ.).—Спектрофлуориметр собран на базе металлографии. флуоресцентного микроскопа. Наблюдаемая площадь составляет  $7 \times 42 \mu$  при объективе  $30 \times$  и  $2,3 \times 14 \mu$  при объективе  $90 \times$ . Изображение флуоресцирующего участка проецируется на входную щель спектроскопа с призмой прямого зрения. Изображение спектра сканируется с частотой 2 спектра в 1 сек. спиральной щелью во вращающемся диске. Возбуждающее излучение погашается фильтрами. Спектр



с характеристиками микроскопа УЭМБ-100, выпускаемого промышленностью. Новый электронный микроскоп имеет паспортную разрешающую способность 10 А, снабжен корректором фокусировки, отклоняющей системой для работы на отражение, бинокулярной лупой, новой вакуумной системой и другими усовершенствованиями, облегчающими работу оператора на приборе с получением высоких разрешений. Резюме авторов 5Е23. Применение электронных микроскопов в химии. Суйто Эйити. «Kagaku gidaigaku tambo», «Данси какаку», «Electron. Sci.», 1960, 10, № 6, 23—24 (японск.).

5Е24. Выращивание кристаллов алюминия неправильной формы методом зародышей. Alden Thomas H. Growth of seeded aluminum crystals of irregular shape. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 8, 897—898 (англ.).—Разработано приспособление для выращивания Al-кристаллов. В стеклянную трубку, запаянную с одного конца, закладывается цилиндр. Al-кристалл с требуемой ориентировкой. Поверх него устанавливается механически обработанный до требуемой формы Al-стержень. Между зародышевым кристаллом и этим стержнем оставляется пустое пространство. Пространство между Al-стержнем и стенками трубки заполняется  $Al_2O_3$ . Трубка помещается в печь таким образом, чтобы происходило расплавление нижнего торца стержня. Расплав при этом заполняет пространство между зародышем и Al-стержнем. При определенном положении печи можно добиться, не расплавляя зародыш, что при затвердевании Al-стержень станет монокристаллом с ориентировкой зародыша. Метод применим для выращивания бикристаллов. Для этого применяются 2 зародыша.

А. Бабад-Захрияни 5Е25. Аппаратура для исследования скорости рекристаллизации. Leighly H. P., Jr. Apparatus for the study of recrystallization rates. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 7, 752—753 (англ.).—Аппаратура состоит из кристаллодержателя, печи для нагревания образца и детектора рентгеновских лучей. Деформированный монокристалльный образец помещается в кристаллодержатель, допускающий перемещение кристалла и поворот его относительно двух взаимно перпендикулярных осей. Образец и счетчик располагаются относительно рентгеновского луча так, чтобы зарегистрировать отклонение от требуемой плоскости. Образец нагревается двумя аксиальными цилиндрич. печами. В процессе рекристаллизации интенсивность отраженного луча непрерывно уменьшается в связи с другой ориентацией соответствующих плоскостей в рекристаллизованном зерне. Для измерения скорости рекристаллизации необходимо измерить время между резким спадом интенсивности пучков в различных точках на известном расстоянии от поверхности образца. Найдено, что скорость миграции границ зерен при рекристаллизации Al 0,005 см/сек.

А. Бабад-Захрияни 5Е26. Простой прибор для исследования фазового равновесия между жидкостью и паром. Horvath Paul J. «Hypodermic still» provides source of vapor-liquid data. «Chem. Engng», 1960, 67, № 15, 142, 144, 146 (англ.).—Для исследования фазового равновесия между жидкой смесью и паром над ней сконструирован прибор, состоящий из обычной трехгорлой стеклянной колбы емк. 3 л с электр. нагревателем, стеклянного конденсатора с водяным охлаждением, который устанавливается в центральной горловине, и устройств для отбора проб. По оси конденсатора устанавливается жидкостной термометр, шарик которого располагается непосредственно над уровнем кипящей жидкой смеси. Для отбора проб использованы медицинские шприцы емк. 2—5 см<sup>3</sup>: иглы шприцев пропущены через корковые или резиновые пробки, закрытые боковые горловины колбы, причем конец одной иглы находится в паровом пространстве, а конец другой — в жидкости. В колбу заливают ~2 л

исследуемой смеси, доводят ее до кипения и в течение 5—10 мин. интенсивно кипятят, возвращая конденсат обратно. Затем плунжер шприца для отбора пробы пара отводится, и освободившийся объем (~2 см<sup>3</sup>) постепенно заполняется конденсатом, так как корпус шприца выполняет роль конденсатора, охлаждаемого воздухом. Вторым шприцем отбирают пробу жидкости. Полученные данные о равновесных составах пара и жидкости отличаются большой точностью.

Ю. Петровский

5Е27. Прибор для изучения диэлектрических свойств растворов макромолекулярных веществ в потоке. Jerrard H. G., Fisher T. A., Simmons B. A. W. Apparatus for the study of the dielectric properties of macromolecular solutions under flow. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 7, 684—689 (англ.).—Диэлектрич. проницаемость и уд. проводимость некоторых р-ров изменяются, если эти р-ры претерпевают воздействие сдвигающих напряжений, например, при наличии градиента скорости. Для изучения этого эффекта исследуемый р-р помещали в кольцевой зазор между двумя цилиндрами (Ц); внешний Ц — металлический — вращают со скоростью до 5000 об/мин., а внутренний Ц — неподвижный, сделан из изолирующего материала и снабжен электродом в виде узкой полосы, расположенной по периметру. Внешний Ц и электрод образуют concentric. цилиндрич. конденсатор, емкость которого можно измерять мостом Шерринга или другим подходящим прибором в диапазоне частот 0,3—20 Мгц. Кратко описано устройство прибора и оценена точность измерений. Из резюме авторов

5Е28. Простой гелиевый денситометр. Kokes R. J. A simple helium densitometer. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 3, 446—447 (англ.).—Описана новая конструкция прибора для определения плотности твердых в-в, в частности катализаторов, с применением He как неадсорбирующегося газа. Прибор состоит из резервуара, в котором помещается образец, соединенного трубкой П-образной формы с другим резервуаром, помещенным в том же термостате, уравновешенного сосуда, капиллярного масляного манометра и манометра, который присоединен к ловушке с углем, охлаждаемой жидким N<sub>2</sub> для очистки He. Объем образца определяется по разности уровней Hg в трубке до и после введения образца в резервуар. Данные по плотности Ni, KCl и Hg, полученные при применении описанного прибора, сравниваются с литературными данными. Для Ni и Hg расхождения < 0,3%, для KCl ± 0,5%. Ошибка возрастает с увеличением насыпного веса исследуемого в-ва.

Б. Анявер

5Е29. Торсионная эффузионная аппаратура для измерений нуль-методом. Rosen Charles L. Null-point torsion effusion apparatus. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 8, 837—838 (англ.).—Сконструирован прибор для измерения давления паров в интервале 10<sup>-2</sup>—10<sup>-6</sup> мм рт. ст. с точностью ± 1%. Струя пара изучаемого в-ва закручивает Al-стержень с магнитом и зеркальцем, который подвешен на тонкой нити. Магнит расположен между двумя соленоидами. Соленоиды создают магнитное поле, препятствующее закручиванию нити. Ток в соленоиде пропорционален силе, с которой закручивается нить, а также давлению пара в струе. Для изучения зависимости давления пара от т-ры используется фотоэлектрич. компенсационная схема. При повороте Al-стержня пучок света попадает на фотоэлемент и тем самым отщипывается титратом. Спец. реле приводит в движение мотор потенциометра, изменяющего ток в соленоиде. А. Бабад-Захрияни

5Е30. Новый прибор для получения сверхвысокого вакуума. Faron M. J., Bottazzi H. J., Teichner S. J. Un nouveau dispositif pour la réalisation des vides très poussés. «J. chim. phys. et phys.-chim.», 1960, 57, № 9, 793 (франц.)



5E31. Надежный и чувствительный ложечный манометр. Aylett B. J. Robust and sensitive spoon gauge. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 362 (англ.).—Предлагается конструкция стеклянного манометра типа Фурда с ложкообразным упругим элементом и зеркальным отсчетом деформации. Введение зеркальной системы отсчета обеспечивает чувствительность  $\sim 5$  см отклонения по шкале при 1 мм рт. ст. в диапазоне  $\sim 100$  мм рт. ст. Кратко указаны рекомендации по изготовлению манометра.

5E32. Сорбционный теческатель. Ничипорович Г. А. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4, 84—87.—Описан сорбционный теческатель, работа которого основана на избирательных свойствах охлажденных активированных углей и силикагелей. Приведены поглощательные способности и режимы работы различных сортов активированных углей и силикагелей, выпускаемых отечественной промышленностью. Описана конструкция простого и компактного теческателя с чувствительностью  $10^{-8}$  л рт. ст. в сек. (сравнима с чувствительностью масс-спектрометрич. теческателя ПТИ-4) и методика работы с ним. Резюме автора

5E33. Масс-спектрометр с высоковакуумным масс-анализатором. Пикус Г. Я. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 2, 104—106.—Кратко описан лаборатор. масс-спектрометр со стеклянной отпаянной камерой анализатора с разрешающей способностью 100—150 и диапазоном измеряемых масс 1—200. Вакуум в приборе  $\sim 10^{-8}$  мм рт. ст. В качестве регистрирующего устройства применен электронный умножитель, на выходе которого включен усилитель постоянного тока. В другом варианте ионный лучок на выходе анализатора предварительно преобразуется в электронный, и вызываемое им свечение люминофора регистрируется фотомультипликатором. Для уменьшения фона на выходе ФЭУ включен высокочувствительный узкополосный АС-усилитель с электрометрич. входным каскадом.

5E34. Масс-спектрограф с двойной фокусировкой по всей шкале для измерения масс изотопов. Шютце В., Демирханов Р. А., Гуткин Т. И., Самадшвили О. А., Карпенко И. К. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4, 92—98.—Описана конструкция масс-спектрографа с двойной фокусировкой для всех масс. Основные ионно-оптич. параметры системы следующие: угол отклонения ионов в электр. поле  $\Phi_e = 31^\circ 50'$ , угол отклонения ионов в магнитном поле  $\Phi_m = 90^\circ$ , радиус кривизны ионов в электр. поле  $r_e = 510$  мм. Благодаря большому линейным размерам, высокой стабильности отклоняющих полей и прецизионной юстировке были получены линии шириной  $1.5\text{--}2$  м, что соответствует разрешающей способности 120 000. Дисперсия на 1% массы изменяется в пределах  $0.25\text{--}2.25$  мм. Использование постоянного магнита дает возможность осуществить в одинаковой степени стабильности по всему диапазону масс.

5E35. Нониусная линейка для измерения высот пиков на ленте масс-спектрометра. Richards J. R. Vernier scale arrangement of peak heights on mass spectrometer charts. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 358—359 (англ.).

5E36. Применение масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем для газового анализа. Алексеевский П. Е., Дубровин А. В., Карстенс Г. Э. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 6, 1275—1279 (рез. англ.).—При помощи масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем (РЖХим, 1958, № 6, 16498) анализировались He, H<sub>2</sub>, Ar на примесь N<sub>2</sub>  $\sim 0.001\%$ , Ar на примесь He  $\sim 0.0001\%$ , а также газы, выделяющиеся в вакууме из Bi, Au, Ge, Ti, Zr, La и Si при т-ре, превышающей т-ру плавления. Описаны методики выделения газов из образцов, составления и напуска газовых смесей в масс-спектрометр, и приведена схема установки для исследования газов, выделяющихся из твердых в-в.

Из результатов измерений следует, что в ряде случаев содержание газов в чистых материалах существенно превышает кол-во других примесей.

5E37. Усовершенствование методики введения пробы в источник масс-спектрометра для твердых веществ. Powell R. E. Improved sample loading technique for solid source mass spectrometry. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 7, 252—253 (англ.).—Рекомендуется при работе с термостатным источником масс-спектрометра испарение нанесенной на W-ленту капли р-ра анализируемого в-ва производить нагреванием держателей ленты вместо пропускания через ленту электрич. тока или освещения ее тепловой лампой. Установлено, что при этом не происходит миграции пробы от центра ленты. Нагрев держателей осуществляется посредством контакта их с наконечником модифицированного паяльника. Для предотвращения загрязнения предлагается наконечник изготовлять из нержавеющей стали и кипятить в HNO<sub>3</sub> перед сменой пробы.

5E38. Омегатрон для количественного анализа газов. Klopfer A. Schmidt W. Een omegatron voor kwantitatieve analyse van gassen. «Philips techn. tijdschr.», 1960, 22, № 6, 199—207 (гол.).

5E39. Установка для непосредственного исследования физико-химическими методами систем, находящихся в поле  $\gamma$ -излучения. Загурский Збигнев Павел, Ней Влодзимеж. «Nukleonika», 1960, 5, № 4, 219—226 (рез. польск., англ.).—Разработана установка для спектрофотометрич. исследования газообразных или жидких образцов, находящихся в поле  $\gamma$ -излучения Co<sup>60</sup> мощностью 300 г-экс Ra. Установка изготовлена в виде цилиндра diam. 70 см с узкой горловиной. Высота установки 100 см. Биол. защитой служит Pb. Исследуемый образец помещается в неподвижный кювет. Для облучения применяется система из трех подвижных источников мощностью 50 г-экс каждый. Изменение дозы облучения производится перемещением этих источников внутри установки при помощи гибких валков. Наполнение кюветы производится через люк в горловине; при этом источники выводятся в безопасное положение. Люк имеет блокировочные зажимы, не позволяющие открывать установку, когда источники находятся в рабочем положении. Регистрация спектров производится фотозащелкой, находящейся внутри установки. Изучено изменение свойств вакуумного фотозащелки 90—350 PalaGXV и Se-фотозащелки EEL при продолжительном воздействии на них  $\gamma$ -излучения. Установлено, что вакуумный фотозащелки менее подвержен влиянию излучения. Показано также, что Al-зеркала не изменяют своих отражательных свойств при облучении  $\gamma$ -лучами мощностью 100 рентген/сек.

5E40. Ячейка для получения дейтерия электролизом тяжелой воды с автоматическим затвором и приспособлениями, обеспечивающими безопасность работы. Dutt P. K. Heavy-water electrolysis unit for generation of deuterium gas provided with automatic switchoff and safety devices. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 352—353 (англ.).—Электролиз тяжелой воды производится в U-образной трубке. D<sub>2</sub> после отщепления направляется по трубке, пропущенной через столб Hg в конич. колбу. Столб Hg удерживается благодаря разрежению в сборнике, куда D<sub>2</sub> пробуживается через Hg. О давлении в сборнике судят по высоте Hg-столба. В сборнике D<sub>2</sub> через вентиль подается в вакуумную систему (в частности, ионный источник циклотрона). Ячейка для электролиза и Hg-затвор снабжены приспособлениями для автоматич. регулирования процесса получения и сбора D<sub>2</sub>.

5E41. Расчет и конструкция бокса, экранированного свинцом для анализов  $\beta$ -активных материалов. Fudge A. J., Banham M. F. The design and construction of a lead box for the analysis of  $\beta$ -active materials.

tion of active p  
№ R 316  
челл  
следоват  
актив  
щидной  
зуются  
плотност  
снабжен  
лениями  
тельное  
этот кра  
и обо  
жены ме  
расстите  
швание  
муфельн  
0.01—0.2  
нах, вкис  
измерени  
у-спектр  
приспосо  
отходов.  
5E42.  
борам. Ч  
dings of  
Measur  
ters. «Ra  
Часть 1  
5E43.  
овного о  
А. С. Т  
Ин-та ра  
Л. 1960.  
5E44.  
высоких  
J. D. The  
ratitudes  
604.—Опи  
линейног  
ности тв  
требуемы  
чатая пе  
фотозащ  
5E45.  
турных и  
Фрадк  
1960, №  
узлов обо  
следовани  
ревозки и  
испаряющ  
сифонов и  
работы н  
этого обо  
5E46.  
температу  
чем pery.  
Taka h  
wa Hid  
ture chem  
ding conti  
Yokohama  
сано устр  
вакуумно  
мгравим  
от 250 до  
метр, в к  
составляю  
разности  
ности. В  
манометр  
манометр.

измерений  
в чистых  
во других  
оживляю  
введение  
твердых  
ing techni-  
cient. Inst-  
омеудует  
сс-спектр-  
капли р-р  
тем дерма-  
у электр.  
становле-  
от центра  
осредство  
ированно  
ия предла-  
ющей сти-

оживляю  
анализа  
atron voel  
lips techn

исследо-  
находящи-  
гней Па-  
1960, 5, № 4  
установи  
зообразны  
е у-излуче-  
ка изотоп-  
горюльни-  
той служе-  
сподвижн-  
из шест  
каждый  
перемеще-  
и при по-  
роизводит  
и выводит  
кировочны  
ювку, кода  
и. Регистр-  
и, находя-  
ные свойст  
7 и Se-фо-  
действи  
мный фо-  
ения. Пон-  
своих от-  
ами мощ-  
ад-Захряп-  
электро-  
ором и при-  
ность раб-  
nit for ge-  
automatic  
strum, 1960  
желой мо-  
сле очисти  
еа столб  
агодаря ра-  
ет через  
g-столб. И-  
куумную с-  
циклотро-  
кены при-  
ия пропел-  
ад-Захряп-  
анирован-  
материал  
and constro

tion of a lead shielded cubicle for the analysis of  $\beta$  active materials. «Atomic Energy Res. Establ.», 1960, № R 3165, III, 12 pp., ill. (англ.).—Разработаны «горячие» шкафы для проведения комплексных работ исследований  $\beta$ -активных материалов с высокой уд. активностью. Биол. защитой служат Рb-плиты толщиной ~100 мм. Для визуального наблюдения используются окна с Рb-стеклом, имеющим повышенную плотность (6,3). Отсек для разгрузки контейнеров снабжен подвижным подъемным краном и приспособлениями для дистанционного управления. Последовательное расположение отсеков позволяет использовать этот кран для транспортировки исследуемого материала и оборудования внутри шкафов. Все отсеки снабжены механиз. манипуляторами. Конструкция шкафов рассчитана на проведение следующих операций: взвешивание, растворение и разбавление, плавление в муфельной печи, пипетирование р-ров (набор пипеток 0,01—0,25 мл и 1—25 мл), разделение в ионообменных, экстракторах и центрифугах, абсорбциометрич. измерения, полярографич. и кулометрич. измерения, спектрометрия высокоактивных материалов. Имеется приспособление для удаления жидких радиоактивных отходов.

А. Бабад-Захряпин  
5E42. Труды конференции по радиационным приборам. Часть 2. Сцинтилляционные счетчики.—Proceedings of the Discussion meeting in Instrumentation and Measurements of Radiations. Part 2. Scintillation counters. «Radioisotopes», 1960, 9, № 1, 69—74 (японск.).—Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 14, 56883.

5E43. Повышение чувствительности сцинтилляционного  $\alpha$ -счетчика. Спирин В. Д., Сигорянин И. Т., Теретин Е. Д. «Докл. научн. конференции На-тл. радиац. тиглены по итогам работы за 1959 г.», Л., 1960, 19—20

5E44. Измерения термических свойств при очень высоких температурах. Raser N. S., McClelland J. D. Thermal property measurements at very high temperatures. «Rev. Scient. Instrum.», 1960, 31, № 6, 595—604.—Описаны аппаратура и методика измерения коэф. линейного расширения, теплоемкости и теплопроводности твердых тел при т-рах до 3650°. Для получения требуемых т-р были сконструированы графитовая трубчатая печь, печь с геликоидальным нагревателем и фотоэлектрич. пирометр.

Из резюме авторов  
5E45. Оборудование для проведения низкотемпературных исследований на привозном жидком гелии. Фрадков А. Б. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4, 126—130.—Разработаны конструкции всех узлов оборудования, необходимого для проведения исследований на привозном жидком He: сосудов для перевозки и хранения жидкого He, установки для сбора испаряющегося He, металлич. криостатов, переливных сифонов и т. п. Приводятся результаты опыта годичной работы на привозном жидком He с использованием этого оборудования.

Резюме автора  
5E46. Изучение химических реакций при высокой температуре. Часть 4. Об автоматическом самопишущем регуляторе вакуума в печи. Tomonari Tadao, Takahashi Masao, Togawa Senichi, Arakawa Hideo. On the fundamental study of high-temperature chemistry. Part 4. On the automatic vacuum recording controller of furnace chamber. «Bull. Fac. Engng, Yokohama Nat. Univ.», 1959, 8, 113—123 (англ.).—Описано устройство самопишущего регулятора вакуума в вакуумной камере высокотемпературной печи для термовиметрич. анализа. Датчиком вакуума в области от 250 до 0,5 мм рт. ст. служил U-образный Hg-манометр, в каждом плече которого введена Pt-проволока, составляющая 2 плеча моста Уитстона. Изменение разности уровней Hg изменяло положение равновесия моста. В области от 0,5 до  $10^{-3}$  мм рт. ст. применялся манометр Пирани и до  $10^{-6}$  мм рт. ст. ионизационный манометр. Давление регулировалось автоматически

управляемым вентилем натекания, управляющим потоком инертного газа при постоянно действующем насосе. Выход датчиков был связан с самопишущим потенциометром. Приведена схема автоматич. вентили наекания и блок-схема автоматич. регулирования давления и фотозаписи показаний потенциометра. Часть 3 см. РЖХим, 1960, № 21, 84610.

С. Рубинчик  
5E47. Печь для равномерного нагревания и смешивания порошков в контролируемой атмосфере. Monk H., Kierys F. F. Furnace for the uniform heating and mixing of powders in controlled atmospheres. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 10, 397—398 (англ.).—Сконструирована печь для изучения влияний условий калцинирования на величину частиц и пигментные свойства порошков. Камерой нагрева служит кварцевая труба диам. 75 и длиной 150 мм. Для перемешивания порошка при нагревании камера может вращаться вокруг оси перпендикулярной оси трубы со скоростью до 2 об/мин. Напряжение на электр. нагреватели подается при помощи щеток. Термонара вводится в камеру через осевое отверстие вала, приводящего в движение камеру нагрева. Подача газа в камеру производится через спец. полости в стенках того же вала при помощи скользящих колец, соединенных с емкостью для хранения газа. Закалка порошка после завершения калцинирования производится в другом сосуде.

А. Бабад-Захряпин  
5E48. Термобиметаллы. Tryliński Władysław. Termobimetale. «Pomiary, automat, kontrola», 1960, 6, № 9, 355—360 (польск.).

5E49. О полярографии при переменном токе. I. Модифицированный полярограф переменного тока с приставкой для компенсации тока заряджения. Ishibashi Masayoshi, Fujinaga Taitiro, Saito Atsuyoshi. «Нихон какаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 753—757, A54 (японск.; рез. англ.).—Приставка к полярографу Breyer состоит из сопротивлений и емкости. Если емкость и сопротивление, установленные в приставке для компенсации, эквивалентны емкости и сопротивлению полярографич. ячейки, то самописец не регистрирует тока заряджения, и на полярограмме наблюдаются хорошо выраженные пики (напр., при восстановлении  $Cd^{2+}$  в 1 н. HCl и 1 н.  $NH_4OH$  + 1 н.  $NH_4Cl$ ).

Из резюме авторов  
5E50. Поляризующее устройство с электронной разверткой и линейной компенсацией остаточного тока для полярографии при заданном потенциале. Kelley M. T., Fischer D. J., Jones H. C. Controlled-potential polarographic polarizing unit with electronic scan and linear residual current compensation. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 10, 1262—1265 (англ.).—Многочитковый потенциометр электронного полярографа  $Q = 1988$ , приводимый во вращение электромотором, может быть заменен устройством с электронной разверткой для получения линейно растущего во времени напряжения. Потенциал развертки снимается с выхода интегратора, питаемого от источника постоянного напряжения. Электр. свойства такой приставки (линейность характеристики, шум и стабильность) лучше, чем в случае потенциометра прежней модели, в особенности при снятии полярограмм (обычных и производных) при большой чувствительности полярографа.

Ю. Плесков  
5E51. Простая схема для точных измерений времени при кулонометрических анализах. Vorstenburg F., Löffler A. W. A simple device for accurate time-measurement in coulometric analysis. «J. Electroanal. Chem.», 1960, 1, № 5, 422—423 (англ.).—Для измерений малых времен протекания тока через электролит. ячейку использованы в качестве меток времени импульсы стабилизированного по частоте генератора. При подаче в ячейку тока происходит отпирание диода, который начинает пропускать положитель-

ные импульсы от генератора на счетчик импульсов. Точность измерений ограничивается стабильностью генератора и может быть доведена до 0,001%.

Л. Грибов

**5E52. Простой электронный вольтметр для потенциометрических титрований.** Хагимаши Георг. «Bul. Inst. politehn. București», 1958, 20, № 1, 51—52 (рез. франц., англ., нем.).—Описана простая схема дифференциального электронного вольтметра для серийных потенциометрических титрований. Электроды измерительной ячейки подключаются к сеткам половин двойного триода. Конец титрования определяется по уравниванию токов в обеих половинах лампы. Начальный разбаланс устанавливается с помощью переменных сопротивлений в анодной цепи при калибровочном титровании.

Л. Грибов

**5E53. Измерение пространственной плотности заряда в потоках жидкостей.** Schuringa A., Luttik C. Measurement of space density of charge in flowing liquids. «J. Scient. Instrum.», 1960, 37, № 9, 332—335 (англ.).—Для измерения пространственной плотности заряда, возникающего при протекании жидкости по трубам, применяется вращающийся электрометр. Внешняя оболочка электрометра и труба заземляются. Шток электрометра с измерительной головкой вводится в трубу с жидкостью по ее оси. Прибор соединен с усилителем и самописцем и непрерывно измеряет величину электрич. составляющей поля перпендикулярно оси трубы. Инструмент успешно эксплуатировался в течение нескольких лет в установках по заливке моторных топлив.

Л. Грибов

**5E54. Простой прибор для разделения при экстракции растворителями легче воды.** Steele T. W. A simple separating apparatus for solvent extractions with solvents lighter than water. «Analyst», 1960, 85, № 1007, 153—154 (англ.).—Вместо делительной воронки или других приборов, предназначенных для разделения расслаивающихся растворителей при экстракции, предложен прибор, состоящий из тонкостенного полнотелового сосуда, в горлышко которого вставлена трубка с краном. Сосуд, в который помещают водный р-р и растворитель, после встряхивания и расслаивания жидкостей зажимается обычной лашкой от штатива. Верхний слой вытесняют из сосуда до краев путем сдавливания сосуда лашкой; после этого кран закрывают, а жидкость, оставшуюся в отрезке трубки выше краев, сливают путем наклона и встряхивания склянки. Затем через кран может быть залита свежая порция р-рителя для повторной экстракции.

Б. Аппаер

**5E55. Усовершенствованный прибор для косвенного определения давления диссоциации кислородных соединений.** Braasch H., Rienäcker G. Eine verbesserte Versuchsanordnung zur indirekten Messung von Sauerstoffdissoziationsdrücken. «Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin», 1960, 2, № 3-4, 200—204 (нем.).—Для измерения давления диссоциации в системе  $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  при изучении влияния давления  $\text{O}_2$  над окислами металлов на их каталитич. активность разработана установка, состоящая из помещенной в трубчатую печь кварцевой трубки, в которой находится лодочка с исследуемым в-вом; термопара проходит через трубку, доходя до лодочки; газы, циркулирующие по трубке под действием насоса (Brenschede W. «Z. phys. Chem.», 1937, 74, 178), анализируют при помощи катарометра, для калибровки которого отбирают определенное кол-во газа посредством тензотензиометра и переводят его в азотомер с р-ром КОН. Из данных анализа определяют равновесную конц-ию  $\text{CO}$ . Для проверки методики исследовано равновесие  $\text{CO} - \text{CO}_2$  над порошкообразным Ni. Полученные результаты согласуются с данными других исследований.

Б. Аппаер

**5E56. Микродиффузионный сосудик.** Berká I. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 76—77 (чешск.; рез. русск., нем.).—Описан микро-

диффузионный сосудик, применяемый при микродиффузионном аналитич. методе. Сосудик изготовлен из плексигласа и снабжен герметич. крышкой. Это приспособление позволяет работать при повышенной т-ре.

Из резюме автора

**5E57. Аппаратура для определения истинной и кажущейся плотности пористых веществ.** Smisek Milan, Cerny Slavoj, Minařová Jindra. Aparatura pro stanovení skutečné a zdánlivé hustoty pórovitých látek. «Chem. listy», 1960, 54, № 3, 258—263 (чешск.; рез. русск., нем.).—Предложено усовершенствование аппарата (РЖХим, 1958, № 24, 80891) для определения кажущейся (по Hg) и истинной (по He) плотностей пористых в-в.

М. Рыба

**5E58. Газо-жидкостный радиохроматограф.** Яновский М. И., Газиев Г. А. «Вестн. АН СССР», 1960, № 5, 27—31

**5E59. Электрографический отбор проб при хроматографии на бумаге с применением линейной пены (предварительное сообщение).** Bíró András. Elektrografikus mintavétel alkalmazása a vonalkályhás papirkromatográfiában (Előz. közlemény). «Magyar kém. folyóirat», 1960, 66, № 7, 285—286 (венг.; рез. англ.).—Описан прибор для отбора проб с поверхности металлов, сплавов и металлич. слоев для хроматографирования на бумаге, позволяющий отбирать пробу без повреждения поверхности. К обезжиренной поверхности металла прикладывают полоску фильтровальной бумаги, смоченной р-ром электролита, и прижимают ее металлич. поршнем прибора, который при надавливании замыкает цепь батареи. В результате анодного растворения через 3—6 сек. на бумаге набирается необходимое кол-во металла.

И. Криштофоро

**5E60. Дальнейшее применение электростатического тока разрядки. VII. Измеритель влажности хроматограмм.** Blake G. G. Further applications of electrostatic discharge current (es. d.). VII. A moisture gauge for chromatographs. «Anal. chim. acta», 1960, 23, № 1, 10—12 (англ.).—Так как электропроводность бумаги резко зависит от влажности, то при обнаружении зон на хроматограмме по проводимости (предыдущ. сообщение, РЖХим, 1960, № 13, 51816) нужны строгие стандартные условия. Для этого предложен измеритель влажности хроматограмм, представляющий собой полоску ватмановской бумаги  $1,5 \times 4,5$  см, смоченную 1 н. р-ром  $\text{CoCl}_2$ , затем высушенную и укрепленную на пластинке с контактами. Проводимость такой полоски, измеряемая с помощью гальванометра, батареи и конденсатора, однозначно зависит от влажности и будучи раз проградуирована, может служить измерителем влажности в камерах, где производится предварительное увлажнение хроматограмм, или непосредственно при измерениях местонахождения зон.

Л. Дмитриев

**5E61. Автоматический коллектор фракций для работы с легко воспламеняющимися веществами.** Poláček Jindřich. Automatický jmač frakcí pro práci s lehce vzňtlivými látkami. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 74—76 (чешск.; рез. русск., нем.).—Описано устройство для коллектора фракций, позволяющее автоматически сменить приемный сосуд за время накопления очередной фракции в сифоне колонки. Жидкость из колонки поступает в сифон и постепенно заполняет его. Заполненный сифон быстро опорожняется в приемную воронку с узким выходным отверстием. Под действием веса медленно вытекающей жидкости воронка, из-заходящая в спец. Hg-ванночку, несколько опускается и замыкает электрич. контакт, что подготавливает автоматич. схему к смене приемника. При этом электрохимич. система меняет приемный сосуд. За это время сифон успевает заполниться, цикл повторяется и т. д.

А. Сарали

**5E62. Автоматические лабораторные приборы для исследования смазочных масел и топлив.** Wolf F. W.

Dieter Kraftstoff 4, № 7, ра серий ления т-спому- за горю нагреват для Регистре термоме- рения ЭК регистры ся и мож ки-старт наваначе ливного снабжен чески с элементе сти. Циф те. Опыт но обсу дить до 0

5E63.

определе

кумной

New tari

gen in t

№ 40, 43

плавляет

проводом

т-ре выд

которая

и Мп. О

ния про

сам мет

метод в

5E64.

риного

Г. П., А

водений.

5E6.

Ско

можим. г

деления

Принцип

ной тер

подающе

буждае

в потоке

250—300°

пропорци

ты ТХП

300 мл/м

ния шка

стемой э

размером

носятся с

практич.

5E65.

новления

аппарату

гу», 1960,

нений, на

новления

ция при

горюго с

соединяе

дятся ме

соедине

ре, внут

лично сл



Dieter. Vollautomatische Laborgeräte für Öl- und Kraftstoffuntersuchungen. «Glas-Instrum.-Techn.», 1960, 4, № 7, 263—267 (нем.).—Описано 2 аналитич. прибора серийного произ-ва фирм PFG: прибор для определения т-ры вспышки смазочных минер. масел по Пенскому-Мартенсу (I) и перегонный аппарат для анализа горючего по ходу кипения (II). I имеет электрич. нагреватель, оборудованный программным устройством для автоматич. регулирования степени нагрева. Регистрация т-ры вспышки осуществляется с помощью термометра сопротивления, имеющего диапазон измерения 30—170°. В момент вспышки стрелка-указатель регистрирующего прибора автоматически арретируется и может быть снова освобождена нажатием кнопки-стартера. Максим. разброс измерений  $\leq 1^\circ$ . II предназначен для лабор. исследования дизельного, газопроводного, бензинового и др. видов топлива. Прибор снабжен электронагревателем, управляемым автоматически с помощью термометра сопротивления и фотоэлемента для контроля уровня перегоняемой жидкости. Цифровые значения т-ры отпечатываются на ленте. Опыт длится 30 мин. Один лаборант, одновременно обслуживая 10 автоматов, может ежедневно проводить до 20 анализов проб по 90 мл каждая. Л. Бобров

5E63. Новая быстродействующая аппаратура для определения кислорода в титане и сталях методом вакуумной плавки. Covington L. C., Bennett S. J. New rapid vacuum fusion apparatus for determining oxygen in titanium and steels. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 10, 1334—1337 (англ.).—Исследуемый образец расплавляется в вакуумной печи, соединенной вакуум-проводом с анализирующей системой.  $O_2$  при высокой т-ре выделяется в виде  $CO$  (р-ция промотируется Pt, которая окисляется до  $CO_2$  смесью окислов  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Mn$ .  $CO_2$  адсорбируется аскаритом. Колич. измерения производятся объемным методом. Подробно описан метод расчета содержания  $O_2$  в образце, а также метод внесения поправки на окклюдируемый  $O_2$ .

А. Бабад-Захрятин  
5E64. Термохимический газоанализатор для непрерывного определения кислорода. Цыплятников Г. П., Алексковский В. Б. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 3, 550—550.—Сконструирована и испытана лабор. модель термохим. газоанализатора (ТХГ) для непрерывного определения  $O_2$  в газовых смесях, содержащих до 10%  $O_2$ . Принцип действия ТХГ: на сплав каталитически активной термометры, расположенном над соплом трубки, подающей  $H_2$ , путем кратковременного нагрева возбуждается самопроизвольное беспламенное горение  $H_2$  в потоке анализируемого газа (т-ра газовой среды 250—300°). Возникающая за счет теплоты р-ции э. д. с. пропорциональна конц-ции  $O_2$ . Стабильный режим работы ТХГ устанавливается при величинах расхода 30—500 мл/мин. Погрешность метода  $\leq 5\%$  максим. значен. шкалы. Датчик с указывающим прибором и системой электрич. управления смонтирован в коробке размером 300 × 180 × 60 мм. К достоинствам ТХГ относятся сравнительная простота устройства и наличие практич. возможностей автоматизации метода.

Л. Бобров  
5E65. Усовершенствованный прибор для восстановления по методу Берча. Sandoval A. Improved apparatus for Birch reductions. «Chemistry and Industry», 1960, № 34, 1082 (англ.).—Для устранения затруднений, наблюдающихся при проведении р-ций восстановления в жидком  $NH_3$ , предложена новая конструкция прибора для этой цели. Прибор состоит из трехгорлового сосуда с двойными стенками, между которыми создается вакуум; через среднее горлышко в сосуд вводится мешалка; к одному из боковых горлышек присоединен на шлифе холодильник в виде сосуда Дьюара, внутри которого помещают сухой лед; третье горлышко служит для загрузки.

Б. Анвар

5E66. Заметки об изготовлении и конструкции серебряных восстановительных колонок. Dinnin Joseph I. Notes on the preparation and construction of silver reductor columns. «Analyst. chim. acta», 1960, 23, № 3, 295—296 (англ.).—Предложена новая конструкция колонки для проведения восстановления посредством  $Ag$ , осаждаемого в виде порошка, или пластинок из р-ра  $AgNO_3$  посредством  $Cu$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCON$ , или электролитич. способом. Для поддержания постоянного уровня жидкости в колонке применяется способ, аналогичный применяемому обычно для ионообменных колонок. Срез трубки для выхода жидкости расположен выше уровня жидкости в колонке. Диаметр колонки 35 мм. Сверху на пробке присоединена воронка с краном для подачи р-ра, увеличивающая гидростатич. давление в колонке. Скорость протекания жидкости регулируется кранами.

Б. Анвар

5E67. Универсальность автоматического прибора для титрования. Wolf S. Die universelle Anwendbarkeit eines schreibenden automatischen Titriergeätes. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 17, 437—440 (нем.).—Показана применимость самопишущего прибора для титрования под названием «потенциограф ЕЗ36» швейцарской фирмы Metrohm для потенциометрич., амперометрич. (с приставкой ЕЗ71), кондуктометрич. (с кондуктоскопом Е165), фотометрич. (с колотитратом Е1018) и кулометрич. (с кулометром Е211) титрования. Наибольшая точность измерений составляет 0,03 рН, или 1,5 мВ. Скорость движений бумажной ленты можно ступенями менять от 6 до 90 мм/мин. При помощи соответствующих приставок прибор может быть использован для автоматич. записи других физ. величин.

В. Васильев

5E68. Автоматическое титрование при помощи капиллярных трубок с постоянным потоком жидкости. Ду Вань-ху. «Сибэй дасюэж сюэбао (цзиньжэнь кэсюэ)», Xibei daxue xuebao. Ziran kexue», 1959, № 4, 59—62 (кит.).—Приведена схема установки и схема автоматич. управления для титрования при помощи капиллярных трубок. Жидкость проходит через капилляр с постоянной скоростью так, что расход жидкости пропорционален времени. В конечной точке титрования происходит резкий скачок потенциала, усиливаемый реле, которое включает ток в электрич. часах, отмечающих продолжительность титрования.

М. Богачихин

5E69. Автоматический фотометрический титратор. Kuroha Ippei, Onuma Takeo, Saito Yoshitane, Onuki Keiji, Sato Shinji. «Хитати хёрон, Hitachi hyoron», 1960, 42, № 7, 783—787 (японск.).

5E70. Прибор для сжигания органических веществ в колбе, приспособленный к определению углерода. Cheng F. W., Smullin C. F. An apparatus for the flask combustion of organic compounds adaptable to carbon determination. «Microchem. J.», 1960, 4, № 2, 213—215 (англ.).—Прибор состоит из конич. колбы емк. 300 мл с пришлифованной пробкой, внутри которой расположено приспособление для сжигания образца, состоящее из  $Cu$ - и  $W$ -проводов и  $Pt$ -спирали.  $O_2$  подается в колбу по боковой трубке. После промывания колбы током  $O_2$  пробку заворачивают в шлифе, причем колба изолируется от атмосферы. Навеска образца, помещенная в фарфоровую лодочку, удерживается в колбе при помощи  $Pt$ -спирали. После сжигания образца  $CO_2$  осаждают в виде  $BaCO_3$ , который затем растворяют в избытке  $K$ -ты, и определяют содержание  $C$  обратным титрованием. При анализе безазотной  $K$ -ты в этом приборе найдено 68,83%  $C$  вместо теоретического 68,85%.

Б. Анвар

5E71. О тетраэдрическом прессе Холла для получения давления до 0,1 Мат при температуре до 2000° С. Верещагин Л. Ф., Галактионов В. А., Попов В. В. «Приборы и техн. эксперимента», 1960, № 4,

106—109.—Создан пресс с четырьмя гидравлич. цилиндрами по схеме Холла для исследования метода получения давления до 0,1 Мат при т-ре до 2000°. Установлено, что тетраэдрич. пресс позволяет удерживать давление в в-ве до 70 кат при т-ре до 2000° в течение многих часов. Выявлены недостатки подобной схемы создания давления: сложность синхронизации движения четырех цилиндров и отсутствие возможности поддержки наиболее нагруженных частей, что ставит предел дальнейшему увеличению давления.

Резюме авторов

5Е72. Улучшение аппаратуры для определения длины волны ультразвука для химических целей и скорости звука в химикалиях. Yamamoto Nobuo-shi. «Бунсэки какаку, Japan Analyst», 1960, 9, № 6, 483—485 (японск.; рез. англ.).—Описывается улучшение ранее разработанного метода (РЖХим, 1956, № 2, 3337). Используется кварцевая пластинка с собственной частотой 10 Мгц, укрепленная непосредственно на дне покрытой Au юветы. Указываются условия работы аппарата и приводятся результаты измерения скорости звука в различных органич. соединениях и смесях воды с метиловым и изопропиловым спиртами и ацетоном.

Б. Кудрявцев

5Е73. Вентиль для микропотоков жидкостей. Bap-sal T. D., Srivastava O. N. L. Wheel cock for micro-flow of liquids. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 6, B222—B223 (англ.).—Приведена конструкция обычного иглообразного вентиля для создания постоянного или регулируемого малого потока жидкостей.

А. Бабад-Захрянин

5Е74. Новый тип газометра для точного измерения скорости газовыделения из сухих элементов. Logan Michael. Novell-Type gasometer accurately measures gassing rate of dry cells. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 17, 433—434 (англ.).—Срок службы элементов (Э) Лекланше ограничен вследствие саморазряда, сопровождающегося выделением газа, главным образом H<sub>2</sub>. В этой связи предпринята попытка установить зависимость между газовыделением в рабочем состоянии и при хранении при различных т-рах и сроком службы Э. С этой целью разработан спец. газометр, состоящий из контейнера, в который помещают исследуемый Э; резервуара с Hg, манометра и измерительного резервуара. Объем выделившегося из Э газа рассчитывали по кол-ву Hg, которую необходимо спустить из резервуара для поддержания в контейнере первоначально заданного давления. Показано, что связь между скоростью газовыделения и емкостью Э отсутствует.

Э. Финкель

5Е75. Стеклопленочные фильтры для фильтрации. Сэки Ирусэно. «Kogé дайрё, Engng Mater.», 1960, 8, № 1, 111—113 (японск.).

5Е76. Автоматический регулятор уровня жидкости, основанный на использовании радиоактивного изотопа кобальт-60.—«Шию лянчжи, Shiyu lianzhi», 1960, № 5, 34—35 (кит.).

5Е77. Автоматическое следящее и самопишущее устройство. Vaughan G., Sewell P. R., Hollins P. H. An automatic tracking and recording device. «Chemistry and Industry», 1960, № 37, 4155—4156 (англ.).—Сконструирован прибор для автоматич. записи любой величины, изменения которой можно преобразовать в перемещение капиллярного столба проводящей жидкости, напр. Hg. Прибор состоит из вращающегося барабана с диаграммной бумагой и винта, параллельного оси барабана. По винту перемещается каретка, несущая пишущее перо и контакт, опущенный в капилляр с Hg; второй контакт впаян в нижнюю часть капилляра. Винт приводится во вращение сервомотором, направление вращения которого зависит от того, замкнута ли цепь через Hg или нет. В результате перемещение каретки, а следовательно, и пера по бумаге, в точности воспроизводит перемещение мениска Hg.

Устройство можно использовать для записи хода р-ции полимеризации, изменения объема высокополимеров при т-рах перехода, перемещения металлч. цилиндров при изменении давления и т. д.

Э. Финкель

5Е78. Метод и аппарат для очистки воды или других жидкостей.—Procédé et dispositif pour la purification poussée d'eau ou autre liquide [Soc. pour l'Application de Hautes Températures Quartex]. Франц. пат. 1198154, 4.12.59.—Для получения дистиллята высокой степени чистоты предложен лабор. аппарат, выполненный из кварцевого стекла производительностью 1,5 л/час. Испарение жидкости происходит под действием источника ИК-облучения, чем обеспечивается плавное течение процесса, исключаящее унос солей с паром.

О. Ленчевский

5Е79. Магнитный резонансный масс-спектрометр. Пикус Г. Е., Фикс В. Б. Авт. св. СССР 124561, 12.12.59.—Предлагается магнитный резонансный масс-спектрометр, в котором измерение масс ионов производится по времени их пролета в постоянном магнитном поле путем сравнения частоты обращения ионов с известной частотой генератора импульсов. Пучок ионов, поступающий из ионного источника, заворачивается магнитным полем и попадает в модулятор, состоящий из трех сеток. На сетки модулятора подан потенциал, запирающий ионный пучок, а также импульсное напряжение, пропускающее ионы в течение коротких промежутков времени. Амплитуда, длительность импульсов, период их следования, а также положение коллектора выбираются такими, чтобы резонансные ионы, обращаясь в магнитном поле, отбавлялись от ионного источника, опять попадали в модулятор и, сделав определенное число оборотов, достигали коллектора.

М. Щербакова

5Е80. Прибор для газового анализа. Friedman Herbert. Apparatus for gas analysis. Пат. США 2922911, 26.01.60.—Прибор основан на том, что различные газы более сильно поглощают УФ-излучение одной или нескольких определенных длин волн или же в достаточно узкой полосе длин волн. Чувствительным элементом-детектором (Д) прибора является коаксиальная двухэлектродная система, которая в зависимости от приложенного напряжения может работать в режиме ионизационной камеры, пропорционального счетчика или Г.—М.-счетчика. УФ-излучение от водородной лампы проходит через систему сменных фильтров и попадает на Д. Зависимость относительного фототока от длин волн УФ-излучения позволяет идентифицировать и количественно определить примеси в газе.

Э. Финкель

5Е81. Новый спектрометр для α-лучей.—Nouveau spectromètre pour rayonnement alpha. [Commissariat à l'Énergie Atomique]. Франц. пат. 1241514, 16.08.60.—Прибор состоит из полусферич. камеры, наполненной газом под переменным давлением и покрытой сцинтиллирующим в-вом (ZnS, активизированный Ag). В центре камеры помещается источник ионизирующего излучения, выполненный в форме диска. Сцинтилляции, вызываемые ионизированным под действием α-частиц газом, регистрируются фотоумножителем, окно которого расположено по отношению к камере под наибольшим возможным телесным углом. Полированная поверхность полусферы служит рефлектором, позволяющим оптимально сконцентрировать свет сцинтилляций на фотокатоде.

Г. Шейнина

См. также раздел Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование и рефераты: Устройство для исследования катодолуминофоров 5Е298. Аппаратура для измерения сдвига фаз 5Е729. Дисталляционная аппаратура 5И81. Аппаратура для измерения электр. свойств диэлектриков 5К250. Бетаметр 5П477. Сцинтилляционный спектрометр 5С27

Рефер

ОБ

Ре

5К1. Цилиндрич. pan Н [2,2,2]-2,5, electron 1514—151 многоста, трин-2,5 теоретич. точность механ. ления, ч 22,5% от баррелен- лочка с в больш α-спиронк 90%. Нал тога при (Па) и 5 дальней би-2,4-ди оксим Па сульфона сная пер к 5,7-диа

Па Р

260—261° амин (П лизом к т. пл. 15 доказано магнитис Р102 дае т. пл. 17

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

III

Рефераты 5Ж1—5Ж413

№ 5

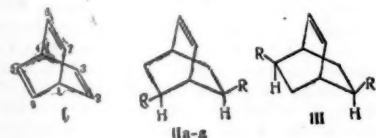
10 марта 1961 г.

## Ж. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы М. Е. Вольпин, И. Д. Цветкова

**5Ж1.** Бицикло-[2,2,2]-октатриен-2,5,7 (баррелен) — циклическая шести-π-электронная система. Zimmerman Howard E., Pauffler Robert M. Bicyclo-[2,2,2]-5,7-octatriene (barrelene), a unique cyclic six electron π system. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1514—1515 (англ.). — Из α-пирона и метилвинилкетона многостадийным синтезом получен бицикло-[2,2,2]-октатриен-2,5,7 (баррелен) (I), представляющий большой теоретический интерес в связи с предполагаемой его ароматичностью. Авторы обсуждают результаты квантово-механических расчетов I методом ЛКАО МО. Из предположения, что 2,6-перекрывание атома орбит составляет 22,5% от 2,3-перекрывания по расчету, следует, что в баррелене должна быть замкнутая 6π-электронная оболочка с энергией делокализации, равной 0. α-Пирон в больших кол-вах получен декарбоксилированием α-пиронкарбоновой-5 к-ты над Cu при 650°, выход 50—90%. Нагревание α-пирона с избытком метилвинилкетона приводит к 5,7-диацетилабицикло-[2,2,2]-октену-2 (IIa) и 5,8-диацетилабицикло-[2,2,2]-октену-2 (IIb). Для дальнейшей работы использовали IIa с т. пл. 85—86°; бис-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 238—239°. Диоксим IIa (т. пл. 228—229°) превращен в ди-л-толуолсульфонат IIб, т. пл. 141—142°. Сольволитич. бекмановская перегруппировка IIб в щел. условиях приводит к 5,7-диацетилабицикло-[2,2,2]-октену-2 (IIв), т. пл.



IIa R = COCH<sub>3</sub>, б R = C (NOTs) CH<sub>3</sub>, в R = NHCOCH<sub>3</sub>, г R = NH<sub>2</sub>, д R = N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>), J—

течение 24 час., но при 250° I разлагается на C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и ацетилен. Ю. Корешков

**5Ж2.** О строении некоторых циклических 2-нитродикетон-1,3. Нейланд О., Страдынь Я., Ванат Г. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 5, 1084—1087. — Измерены ИК-спектры (в твердом состоянии) и в CHCl<sub>3</sub>) и УФ-спектры поглощения (в воде, CH<sub>3</sub>OH и CHCl<sub>3</sub>) производных 5,5-диметилциклогексана-1,3 (I) (димедона) и 5-фенилциклогексана-1,3 (II), содержащих в положении 2 нитрогруппу, в частности различные модификации 2-нитро-I (Ia), различающиеся по т-рам плавления, и 2-нитро-II (IIa), их аммониевых солей, а также 2,2-диметил-I, 2-нитро-2-метил-I и этилового эфира I. Сравнение ИК-частот колебаний связей C=O (1690 см<sup>-1</sup>), C=C (1570 см<sup>-1</sup>) и нитрогруппы (1540 см<sup>-1</sup>), а также наличие УФ-полосы при 293 мμ группировки HO—RC=CR—NO<sub>2</sub> в р-ре CHCl<sub>3</sub> для Ia и IIa показывает, что они имеют идентичное строение нитроенола с прочной внутримолекулярной водородной связью. В твердом состоянии Ia имеет такое же строение, тогда как в IIa преобладает межмолекулярная водородная связь. Модификации Ia с т. пл. 131—132 и 120—121° имеют одинаковую структуру, тогда как модификация с т. пл. 119—120° представляет собой 6-нитро-3-фенилгексанон-5-овую к-ту, что подтверждается также результатами полирографич. измерений. В анионах Ia и IIa заряд распределен между обеими карбонильными и нитрогруппой с преобладанием на последней. Сравнение Ia и IIa с 2-нитронидандионом (III) показывает их принципиальное различие, так как III в твердом виде имеет строение нитродикетона, а анион III почти полностью соответствует аниону апинитроформы. Эти различия объясняются тем, что Ia и IIa имеют устойчивый 6-членный цикл, тогда как III — более напряженный 5-членный цикл, в котором экзодиклич. двойные связи более выгодны, чем эндодиклические. Н. Спасокукоцкий

**5Ж3.** О строении 9-аминоакридина. Шейнкер Ю. Н., Переслени Е. М. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 6, 1366—1369. — Измерены ИК-спектры поглощения в области 740—3320 см<sup>-1</sup> ряда производных замещ. акридинов: 9-амино-(I), 9-ацетиламино-(II), 9-трихлорацетиламино-, а также N-метил-9-акридонимина (III), N-метил-9-трихлорацетилакридонимина (IV) и дейтерированных по аминно- и иминогруппам I и III. Для сравнения приведены ИК-спектры поглощения анилина (V), 2-аминопиридина (VI), 2-аминохинолина (VII), 2-аминотиазола (VIII) и их дейтерированных по аминогруппам аналогов. Анализ полученных данных показывает неправильность отнесения полос 1650 и 1570 см<sup>-1</sup> в спектре I к деформационным колебаниям

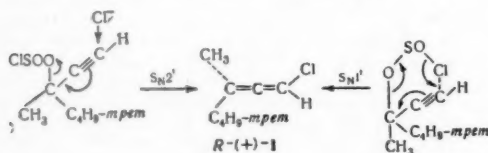
260—261°, из которого щел. гидролизом получен диамин (IIr). IIr превращен в диодметилат (IIд), пиролизом которого при 90—110° получен I, выход 37%, т. пл. 150—160°, в небольшое кол-во C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Строение I доказано изучением ИК-спектра и спектра ядерного магнитного резонанса. Гидрирование I в этаноле над PtO<sub>2</sub> дает чистый бицикло-[2,2,2]-октан, выход 92%, т. пл. 171—172°. I устойчив при нагревании до 200° в



соответственно  $C-N-H$  и  $\equiv N^+-H$ -групп, на основании которого был сделан вывод об акридониминном строении I (см. РЖХим, 1958, № 23, 76343), так как эти полосы отсутствуют в спектре III с закрепленным акридониминным строением. Полоса  $1660\text{ см}^{-1}$  исчезает при дейтерировании, так же как и аналогичные полосы V—VIII (от  $1620$  до  $1650\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о принадлежности этой полосы аминогруппе. Полоса  $1565\text{ см}^{-1}$  при дейтерировании не меняет положения и обусловлена колебаниями гетероциклич. ядра. В спектре III при дейтерировании не меняется раздвоенная полоса  $1600-1613\text{ см}^{-1}$  ( $\nu C=N$ ) и исчезает полоса  $1555\text{ см}^{-1}$  ( $\delta C=N-H$ ). Обе эти полосы отсутствуют в I, который, следовательно, имеет аминное строение. II также имеет аминное строение и лишь введение в аминогруппу I сильноокислого остатка трихлоруксусной к-ты приводит к появлению иминной формы в р-рах IV и к переходу в эту форму в кристаллах IV. Считают, что по тенденции к переходу в иминоформу I занимает промежуточное положение между VII и VIII.

Н. Спасокукоцкий

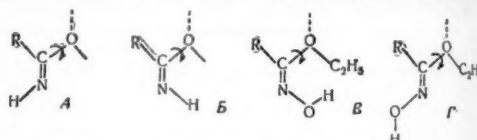
**5Ж4. Абсолютная конфигурация (+)-3-метил-3-трет-бутил-1-хлораллена.** Eliel Ernest L. The absolute configuration of (+)-3-methyl-3-*t*-butyl-1-chloroallene. «Tetrahedron Letters», 1960, № 8, 16—19 (англ.). — (+)-3-метил-3-трет-бутил-1-хлораллену [(+)-I] приписана абсолютная конфигурация R, исходя из следующих соображений. 1) (+)-метилэтил-трет-бутилкарбинол [(+)-II], из которого (+)-I получается действием  $SOCl_2$ , обладает S-конфигурацией. 2) Превращение (+)-II в (+)-I является или  $S_N1$ -или  $S_N2$ -процессом. 3) Стереохимически  $S_N2$ -и  $S_N1$ -процессы про-



текают по приведенной схеме. Для (+)-II установлена S-конфигурация по методу Брустера (см. РЖХим, № 15, 61274) путем определения порядка поляризуемости заместителей у асимметрич. С-атома. Навышей поляризуемостью обладает  $C \equiv CH$ -группа. Порядок поляризуемости остальных заместителей определен путем сравнения (+)-II с S-(+)-метил-трет-бутилкарбинолом. Найденная конфигурация (+)-I идентична конфигурации R-(+)-линалилола. Н. Волькену

**5Ж5. Ацильные производные гидроксимины. III. О конфигурации и конформации О-алкилгидроксамовых кислот.** Exner O., Jehlička V., Reiser A. Die Acylderivate des Hydroxylamins. III. Über die Konfiguration und Konformation der O-Alkylhydroxamsäuren. «Collect. Czechoslov. Chem. Commun.», 1959, 24, № 10, 3207—3222 (нем.; русск.). — Конфигурация и конформация О-этилбензгидроксамовых к-т (I), полученных из  $NH_4OH \cdot HCl$  и бензиминоэтилового эфира (II) или же n-нитробензиминоэтилового эфира (III), были определены на основании сравнения их вычисленных и найденных дипольных моментов (ДМ). Для II или же III возможны конформации A и B, здесь и далее  $R = C_6H_5$  или  $n-NO_2C_6H_4$  со свободным вращением около связи C—O. Найденные величины ДМ свидетельствуют о равном содержании обеих форм. Аналогичным образом были определены конфигурация и конформация соответствующих I, исходя из предположения, что и у этих в-в остается сохраненным свободное вращение вокруг связи C—O. Из сравнения вычисленных и найденных ДМ I вытекает, что *син*-О-этилбензгидроксамовая к-та (*син*-IV), т. пл.  $53^\circ$ , и *син*-О-этил-n-нитробен-

гидроксамовая к-та (*син*-V), т. пл.  $95^\circ$ , имеют конфигурацию (B), а оксигруппа в обеих к-тах имеет S-*цис*-конфигурацию. *Анти*-О-этилбензгидроксамовая к-та (*анти*-IV), т. пл.  $67,5^\circ$ , и *анти*-О-этил-n-нитробензгидроксамовая к-та (*анти*-V), т. пл.  $141^\circ$ , имеют конфигурацию (Г), а оксигруппа в обеих к-тах — S-*транс*-конфигурацию (конфигурации S-*цис* или же S-*транс* относятся к взаимному положению Н и С по отношению к связи N—O). Определенные конфигурации О-алкилгидроксамовых к-т являются, следовательно, противоположными по сравнению с конфигурациями, определенными для этих в-в ранее (см. Wepner A.



Berg, 1892, 25, 27; 1893, 26, 1561; 1896, 29, 1146). Обозначение *син*- или же *анти*-относится к тем же в-ам, как в номенклатуре Вернера. Из этого определения вытекает, что взаимодействие *син*-IV с  $PCl_5$ , протекающее с образованием N-фенилуретана, протекает пространственно, не как *цис*-, а как *транс*-перегруппировка, аналогично нормальной бекмановской перегруппировке. К р-ру  $18,8\text{ г } NH_4OH \cdot HCl$  в 35 мл воды прибавляют при  $t < 25^\circ$  р-р 40 г II в 150 мл спирта, через 48 час при  $\sim 20^\circ$  разбавляют 250 мл воды и извлекают эфиром. Эфирный р-р упаривают в вакууме, растворяют в 150 мл 2 н. КОН и фракционируют противоточным распределением (неподвижная фаза 2 н. КОН, подвижная фаза эфир). Общий выход продуктов р-ции: 15,1% *син*-IV, т. пл.  $53^\circ$  (из petr. эф.), ДМ 2,52 D; 15,9% *анти*-IV, т. пл.  $67,5^\circ$  (из petr. эф.), ДМ 1,41 D; 0,7% смеси *син*- и *анти*-IV, 7,4% этилбензоата, 1,9% бензойной к-ты и 55,5% бензамидоксима. Если р-цию проводить в водн. среде, получается только 7% *син*-IV, 3% *анти*-IV, 4% бензамида и 8% бензонитрила. 13,8 г III в 100 мл спирта смешивают при  $15^\circ$  с 6 г  $NH_4OH \cdot HCl$  и оставляют на 1 час при  $\sim 20^\circ$ . Разбавляют 300 мл воды, подкисляют 5 мл конц.  $HCl$ . Из продуктов р-ции противоточным распределением выделены: 13,5% *син*-V, т. пл.  $95^\circ$  (из циклогексана), ДМ 4,48 D; 14,8% *анти*-V, т. пл.  $141^\circ$  (из бэл.), ДМ 4,78 D; 2,1% смеси *син*- и *анти*-V, 51,4% n-нитробензамидоксима, т. пл.  $176^\circ$  (разл. из сп.); 6,1% этилового эфира 4-нитробензойной к-ты, 6,5% 4-нитробензойной к-ты. Приведены УФ-спектры *син*- и *анти*-IV и V. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 9, 33737.

Antonín Emi

**5Ж6. Форма ванны в равновесиях и реакции 6-членных циклов.** Levisalles Jacques. La forme bateau dans les équilibres et les réactions des cycles hexatomiques. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 3, 551—562 (франц.). — Обзор обосновывает значительную роль формы ванны в объяснении свойств и превращений циклогексановых систем. Эта точка зрения подтверждена термодинамич. соображениями, данными физ. методов и рассмотрением ряда р-ций: протекание последних требует копланарного расположения реагирующих групп, которое в приведенных примерах может быть осуществлено только при промежуточном образовании формы ванны. В дополнение указано, что при рассмотрении материала не следует ограничиваться формой ванны, а нужно привлечь все «подвижные формы», среди которых наиболее выгодной является «скрученная» (croisée). Библ. 129 назв. А. Кляшын

**5Ж7. Изучение дисперсии оптического вращения XXVI.  $\alpha$ -Галоидокетоны (часть 4). Демонстрация конформационной подвижности  $\alpha$ -галоидоциклогексанона. XXVII. Количественное исследование  $\alpha$ -галоидокетонов методом дисперсии оптического вращения (конформационный анализ. VI). Optical rotatory dispersion stu-**

dies. XX  
braun  
conforma  
Ailing  
ler La  
studies  
method  
Chem., 1  
сан синт  
метилци  
дисперси  
сталичи.  
(+)-3-ме  
дствени  
horst H.,  
ляет соб  
большим  
тане и э  
CH<sub>3</sub>OH. С  
ловов» (I  
Нэ указ  
ориентир  
риально  
в случае  
бромиров  
на (IV)  
(ДНФ)  
она (V)  
мид (Па  
нии III,  
гексанон  
измени  
с примес  
рауноуци  
(см. осм  
в октане  
тельно, и  
пую в ок  
в диэтан  
ляют за  
мешиваю  
из котор  
выделяет  
пектр. эф.  
сталичи.  
транс-II,  
72/3,6 м  
CH<sub>3</sub>COOH  
разбавля  
выход 24  
[a]<sub>D</sub> -21  
смесь ДН  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (вы  
ДНФ V  
2-она, т.  
(с 0,0144;  
бавляют  
гоният, и  
затем воз  
XXVII.  
транс-II  
результат  
аксипальн  
константа  
альной ф  
лием ди  
KD): геш  
36, 36, 38  
29, 30, —  
образом,  
преоблад  
по мере  
тельное с

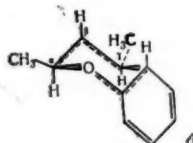
dies. XXVI. Djerassi Carl, Geller L. E., Eisenbraun E. J.  $\alpha$ -Haloketones. (Part 4). Demonstration of conformational mobility in  $\alpha$ -halocyclohexanones. XXVII. Allinger Norman L., Allinger Janet, Geller Lawrence E., Djerassi Carl. Quantitative studies of an  $\alpha$ -haloketone by the rotatory dispersion method. (Conformational analysis. VI). «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 1, 1—6; 6—12 (англ.).—XXVI. Описан синтез оптически активных 2-хлор-(I) и 2-бром-5-метилциклогексанонов (II) и исследованы их кривые дисперсии оптич. вращения (КД). Показано, что кристаллич. изомер II, полученный ранее бромированием (+)-3-метилциклогексанона (III) (Зелинский Н., Рождественский М., Бер., 1902, 35, 2695; Kötze A., Steinhörst H., Liebigs Ann. Chem., 1911, 379, 18), представляет собой *транс*-II, так как он характеризуется большим отрицательным Коттон-эффектом (КЭ) в октоне и значительно меньшим отрицательным КЭ в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Согласно правилу «аксильности  $\alpha$ -галогидокетон» (РЖХим, 1958, № 10, 31459), такое изменение КЭ указывает на то, что как Br-атом, так и  $\text{CH}_3$ -группа ориентированы аксиально в среде октана и экваториально в среде  $\text{CH}_3\text{OH}$ , что может иметь место только в случае *транс*-II. Структура II доказана его дегидробромированием с помощью 2,4-динитрофенилгидразина (IV) с образованием динитрофенилгидразона (ДНФГ) оптически активного 5-метилциклогексен-2-она (V). Этим же методом показано, что жидкий бромид (IIa), образующийся наряду с II при бромировании III, является смесью 55% 2-бром-3-метилциклогексанона и 45% стереоизомера II, который, судя по изменению КЭ, представляет собой *цис*-II (возможно с примесью *транс*-формы). Кристаллич. изомер I, образующийся при хлорировании III с помощью  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (см. ссылку выше), обладает положительным КЭ в октоне и отрицательным КЭ в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и, следовательно, представляет собой *транс*-форму, существующую в октоне в основном в диаксильной, а в  $\text{CH}_3\text{OH}$  — в диэкваториальной конформации. 11,79 г  $\text{Br}_2$  добавляет за 2 часа к смеси 8,25 г III и 25 мл воды, перемешивают 3 часа при 20°, эфиром извлекают масло, из которого при охлаждении ацетоном и сухим льдом выпадает *транс*-II, выход 3,2 г, т. пл. 83,5—84° (из петр. эф.).  $[\alpha]_D^{20} -64,4^\circ$  (с 1,06; в толуоле). Из некристаллич. остатка, полученного после вымораживания *транс*-II, разгонкой выделяют IIa, выход 1,9 г, т. кип. 72/3,6 мм. К горячему р-ру 0,3 г *транс*-II в 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  399 мг IV, нагревают 10 мин., разбавляют водой, и извлекают бензолом ДНФГ V, выход 240 мг, т. пл. 143—145° (из сп.-этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} -219^\circ$  (с 0,06; хлф.). В тех же условиях IIa дает смесь ДНФГ, из которой хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вымывание смесью гексан- $\text{C}_6\text{H}_6$ , 3:2) выделяют ДНФГ V с т. пл. 138—142° и ДНФГ 3-метилциклогексен-2-она, т. пл. 178—179,5° (из сп.-этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} \pm 4^\circ$  (с 0,0144; хлф.). Смесь 16,5 г  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и 16,5 мл  $\text{CCl}_4$  добавляют при 20° к р-ру 13,73 г III в 65 мл  $\text{CCl}_4$ , перемешивают, выделяют 1,54 г I, т. пл. 68—69° (из петр. эф., затем возгонка),  $[\alpha]_D^{20} +6,4^\circ$  (с 0,88; хлф.).

XXVII. При изучении конформационного равновесия *транс*-II в различных р-рителях получены следующие результаты (указаны р-ритель, разность энергий диаксильной и диэкваториальной форм в ккал/моль, константа равновесия, процентное содержание диаксильной формы, определенное соответственно изучением дипольных моментов, ИК-спектра, УФ-спектра и КД): гексан, 0,35, 1,82, 45, 39, 37, 44;  $\text{CCl}_4$ , —, —, —, 36, 36, 38;  $\text{CHCl}_3$ , —, —, —, 32, —, —;  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0,56, 2,57, 20, 30, —, —; диоксан, 0,77, 3,70, 19, 26, 18, 20; спирт, —, —, —, 16, 18;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , —, —, —, 11, 17. Таким образом, в р-ре вне зависимости от р-рителя всегда преобладает диэкваториальная форма *транс*-II, однако по мере увеличения полярности р-рителя ее относительное содержание возрастает. Рентгеноструктурные

исследования показали, что в кристаллич. состоянии *транс*-II существует в диаксильной форме. Изучением КД и ИК-спектра равновесной смеси *транс*-II и *цис*-II, образующейся при обработке II  $\text{HBr}$ , установлено, что эта смесь состоит в  $\text{CCl}_4$  на  $20 \pm 4\%$  и в  $\text{C}_6\text{H}_6$  на  $35 \pm 10\%$  из *транс*-II. Данные для  $\text{C}_6\text{H}_6$  удовлетворительно совпадают с расчетными, однако в  $\text{CCl}_4$  отмечено значительное расхождение, что, возможно, объясняется существованием комплекса II с  $\text{HBr}$ . Приведены КД и кривые ИК-спектра *транс*-I, *транс*-II, IIa и равновесной смеси *цис*- и *транс*-II, а также данные о дипольном моменте *транс*-II в среде гексана,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и диоксана. Сообщение XXV см. РЖХим, 1960, № 16, 65557.

Л. Бергельсон

5Ж8. Стереохимия перегруппировки Кляйзена. Marvell Elliot N., Stephenson John L. Stereochemistry of the Claisen rearrangement. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 4, 676—677 (англ.).—Для изучения стереохимии перегруппировки Кляйзена проведена перегруппировка 1 *М* р-ров *цис*- и *транс*-4-феноксибензенов-2 (I) в кипящем мезитиле. Главным продуктом в обоих случаях был *о*-(1-метил-*транс*-бутен-2-ил)-фенол, выход ~90%, т. кип. 64—65°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5325, с небольшой примесью исходного в-ва и *цис*-продукта. Последнее в случае *транс*-I было больше, чем для *цис*-I. Отсюда сделан вывод о том, что р-ция протекает



через циклич. переходное состояние (A), сходное с формой кресла, и, что стереохимия р-ции соответствует  $\text{S}_N1'$ -механизму. *Цис*-I получен гидрированием 4-феноксибензена-2 (т. кип. 59,5°—60°/0,65 мм,  $n_D^{20}$  1,5254) над катализатором Линдлара, т. пл. 43—45°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,5097.

А. Кляйна

5Ж9. Кислотно-катализируемое равновесие превращения эндоциклических и экзоциклических олефинов. Core Arthur C., Ambros Dieter, Ciganek Engelbert, Howell Charles F., Jacura Zeno N. Acid-catalyzed equilibrations of endocyclic and exocyclic olefins. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1750—1753 (англ.).—Для выяснения влияния объема кольца на положение равновесия между эндо- и экзоциклич. изомерами олефинов исследованы взаимные превращения 1-метилциклопентена (I) и метиленициклопентана (II), 1-метилциклогексена (III) и метиленициклогексана (IV), 1-метилциклогептена (V) и метиленициклогептана (VI), 1-метилциклооктена (VII) и метиленициклооктана (VIII) в р-ре лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , содержащей 0,25% *n*-толуолсульфокислоты, при 25°. Значения констант равновесия *эндо/экзо* [ $K(\text{эндо/экзо})$ ] составляют в случае I/II 1144, III/IV 240, V/VI 74,4, VII/VIII 598. В случае метиленициклононана (IX) и метиленициклодекана (X)  $K(\text{эндо/экзо}) > 1000$ . При изомеризации VIII образуется только *цис*-VII, содержащий 0,5% неидентифицированного олефина. Данных об образовании неизвестного *транс*-VII при р-ции VIII нет. В продуктах изомеризации IX *транс*-1-метилциклононен не обнаружен. При изомеризации X *транс*-1-метилциклодецен (*транс*-XI) вначале образуется почти с такой же скоростью, как и *цис*-XI, затем *цис*-XI превращается в *транс*-XI, а *транс*-XI падает. Скорость уменьшения *цис*-XI *транс*-XI равна скорости изомеризации аутентичного образца *транс*-XI в этих условиях. Отношение *цис*-XI/*транс*-XI при равновесии составляет  $199 \pm 11$ . Из полученных значений  $K(\text{эндо/}$

(экзо) и значений  $\Delta H_0$  изомеризации (см. РЖХим, 1958, № 19, 63676) вычислены значения  $\Delta S_0$  (энтр. ед.) изомеризации: II  $\rightarrow$  I + 0,9; IV  $\rightarrow$  III + 2,8; VI  $\rightarrow$  V + 0,8. Положительные значения  $\Delta S_0$  (включающие также сольватационные эффекты) свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что во всех этих случаях метилциклоалканы конформационно более затруднены, чем их эндоциклич. изомеры, обладающие дополнительной степенью свободы вращения вокруг связи C—CH<sub>3</sub>. Предполагается, что первой стадией изомеризации является присоединение протона с образованием иона карбония, который при отщеплении протона превращается в исходный олефин или в продукт изомеризации. По этой схеме *цис*- и *транс*-эндоциклич. олефинам отвечают два поворотных изомера карбониевого иона. Одинаковая скорость образования *транс*-XI и *цис*-XI при р-ции X объясняется тем, что активированные комплексы, через которые протекает образование этих олефинов, по строению ближе к иону карбония, чем к конечным продуктам р-ции. Лед. CH<sub>3</sub>COOH перед приоткрыванием р-ров олефинов освобождалась от O<sub>2</sub>, конц-ия олефина составляла 10%. В этих условиях полимеризация олефинов не наблюдалась, за исключением нескольких случаев I и II. Продукты р-ции подвергали газовой хроматографии и анализировали с помощью ИК-спектра. В случае 5-, 6- и 7-членных олефинов продукты р-ции содержали различные кол-ва соответствующих 1-метилциклоалканолов и их ацетатов.

И. Моисеев  
5Ж10. Кислотная константа диссоциации спиртовых гидроксидов оксикарбоновых кислот. Миндальная кислота. Beck M. T., Halmos M. Acidic dissociation constant of alcoholic hydroxyls of oxycarboxylic acids: mandelic acid. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4722, 388—389 (англ.).—В УФ-спектрах поглощения иона миндальной к-ты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)COO<sup>-</sup> (А) в слабощел. р-рах имеется максимум при 260 мμ и минимум при 244 мμ. В сильнощел. р-рах оптич. плотности монотонно возрастают с уменьшением длины волны, причем общая плотность растет с увеличением конц-ии щелочи вследствие образования двузарядного аниона C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(O<sup>-</sup>)COO<sup>-</sup> (Б) в результате ионизации спирт. гидроксильной группы у А. Из данных по поглощению р-ров А с различными значениями рН вычислена константа диссоциации спирт. гидроксила А, равная  $7,19 \cdot 10^{-16}$ .

Н. Спасокукоцкий  
5Ж11. Диазаиндены (азайндолены). Часть I. Константы ионизации и спектры. Adler Terrine K., Albert Adrien. Diazaindenes («azaindoles»). Part I. Ionization constants and spectra. «J. Chem. Soc., 1960, Apr., 1794—1797 (англ.).—Измерены константы диссоциации в воде и УФ-спектры поглощения водн. р-ров четырех изомерных диазаинденов (I) и их катионов. Ниже последовательно приведены изомерные I, их рK<sub>a</sub> и λ (макс.) в мμ оснований и в скобках катионов: 1,4-I, 6,94 ± 0,01, 292 (284, 327); 1,5-I, 8,26 ± 0,06, 265, перегиб 273 (268, 293); 1,6-I, 7,95 ± 0,06, 260, 291 (261, 319); 1,7-I, 4,59 ± 0,01, 290 (293). 1,4- и, особенно, 1,5- и 1,6-I относятся к наиболее сильным гетероциклич. основаниям и превосходят хинолин и бензимидазол. Авторы объясняют это наличием в них двух изомерных форм, что увеличивает число возможных равновесных резонансных структур в их катионах. В 1,4- и 1,7-I атом азота индольного кольца находится в орто-положении к пиридиновому азоту (в случае 1,4-I — как бы через виниловую группу). Поэтому, по мнению авторов, в резонанс участвуют орто-хиноидные группировки, дающие меньший выигрыш энергии, чем и объясняются относительно низкие значения рK<sub>a</sub> этих производных. Сравнение со спектром индола [λ (макс.) 219, 273, 278 и 288 мμ] показывает, что введение атома азота в бензольное ядро индола вносит довольно сильные изменения в электронное строение молекулы, что особенно ярко видно при сравнении спектров кати-

онов. Длинноволновая полоса 1,5-I лежит значительно короче полосы 1,4-дигидро-4-имино-1-метилпиридина [λ (макс.) 326 мμ]. Это указывает на малое содержание в молекуле основания таутомера с атомом водорода у азота пиридинового кольца. Описаны некоторые улучшения известных методов синтеза I.

Н. Спасокукоцкий  
5Ж12. Константы диссоциации 2-замещенных пиридинов. Linnell Robert H. Dissociation constants of 2-substituted pyridines. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 290 (англ.).—Методом нейтр-ции при 25° определены термодинамич. рK<sub>a</sub> ряда производных пиридина (I). Ниже перечисляются заместители у I и значения рK<sub>a</sub>: 2-амил, 6,00; 2-гексил, 5,95; 2-метил, 5,94; 2-бензил, 5,13; 2-винил, 4,98; 2-бром, 0,71, 2-хлор, 0,49. Увеличение K<sub>a</sub> соответствует порядку замещения +J-эффектов заместителей: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > H > CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > CH=CH<sub>2</sub> > Br > Cl.

Н. Спасокукоцкий  
5Ж13. Реакционная способность хлор-симм-триазина. I. Реакция 2-хлор-4,6-диарилокси-симм-триазина с анилином. Matsui Kohji, Hagiwara Kikuo, Hayashi Atsuo, Soeda Yoshinobu. «Юкигоси кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 1, 53—59 (японск.; рез. англ.).—Изучены р-ция 2-хлор-4,6-диарилокси-симм-триазина (I) с 2-хлор-симм-триазином (II) с анилином (III) и его заместителями для выяснения влияния заместителей в аралоксигруппе на реакционную способность атома Cl в I или заместителей в II на реакционную способность II по отношению к Ia. На основании изучения кинетики р-ции I с II установлено, что реакционная способность атома Cl в I снижается в порядке аралоксигруппы заместителей:  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4 > n\text{-ClC}_6\text{H}_4 > m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 > C_6\text{H}_5 > m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 > n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 > n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 > [\text{аралоксигруппы}] > \text{аралоксигруппы}$ , следовательно, наличие в аралоксигруппе I электроноакцепторных заместителей облегчает р-цию I с II, а наличие электронодонорных групп замедляет ее. Реакционная способность II и его заместителей в р-ции с Ia снижается в порядке  $m\text{-метоксианилин} > n\text{-толуидин} > m\text{-толуидин} > \text{II} > n\text{-хлоранилин}$ , т. е. электронодонорные заместители увеличивают реакционную способность II, а электроакцепторные снижают реакционную способность II. Связь между lg k и константой σ Гаммета для изученных заместителей в I и II линейна. К 0,1 молю пиридина в 150 мл CHCl<sub>3</sub> добавляют р-р 0,2 моля фенола и 8,5 г NaOH в 50 мл воды, перемешивают 6 час. при 35—40°, из хлороформного слоя разгонкой выделяют I (арил = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 83,5%, т. кип. 215—220°/7 мм. т. пл. 119—120° (из бал.-лигр.); аналогично получают [даны арил, т. пл. в °C (из бал.-лигр.): CH<sub>3</sub>, 75—76 (из петр. эф.); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 43—44 (из петр. эф.); *n*-толил, 120—121; *o*-толил, 84,5—85; *m*-толил, 146,5—147,5 (из бал.); *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 143,5—144,5 (из бал.); *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 115—116 (из бал.); *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 140—141; *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 123—124; *m*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 90—91. Р-ция между I и II проведена известным способом (см. Dudley, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2989), получены 2-анилино-4,6-диарилокси-симм-триазины [даны арил, выход в %, т. пл. в °C (из бал.): CH<sub>3</sub>, 87, 133—134 (разб. метанол); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 97, 148—149; затем 155—156; *n*-толил, 98, 176—177; *m*-толил, 98, 158—159; *o*-толил, 97, 156,5—157; *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 98, 185—186; *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 96, 127,5—128; *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 97, 167—168 (из бал.-лигр.); *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 98, 160,5—161; *m*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 98, 132,5—133,5 (из бал.-лигр.)]. Найдены для I (арил = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) E (акт.) в ккал/моль 9,6; для I (арил = *n*-толил) 10,3; для I (арил = *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 8,8. Р-цией I (арил = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с II получены 2-Р-анилино-4,6-дифенилокси-триазины [даны R, выход в %, т. пл. в °C (из бал.): *n*-CH<sub>3</sub>, 98, 196—199,6; *m*-CH<sub>3</sub>, 97, 169,5—170,5 (из бал.-лигр.); *n*-OCH<sub>3</sub>, 97, 202—203; *n*-Cl, 98, 205—206. Л. В.

5Ж14. Образование ионных пар в реакциях аммоноидирования с солями серебра. Hammond George S., Hawthorne M. Frederick, Waters James H.

Gray b...  
tions of  
Soc., 19  
метана  
изо-C<sub>2</sub>  
сильно у  
действит  
скорост  
вают на  
тина тре  
снована  
однако в  
у механ  
стоянием  
CH<sub>3</sub> + A  
кислота  
в ацетон  
0,779 мо  
(25,5°).  
5Ж15.  
замещен  
низм ре  
пробле  
радиохи  
Electroph  
elimination  
radio of  
chrometha  
(англ.).  
водорода  
пиридина  
аммония  
и с HCl<sup>36</sup>  
от I набл  
Констант  
конц-ии  
конц-ии  
или ами  
скорост  
обмену I  
скорост  
отщепле  
или прям  
В случае  
статист  
HCl<sup>36</sup> ур-  
у-ния, о  
HCl, тран  
р-ции отщ  
тальств  
так и отщ  
дий. На  
ного конц  
действие  
стадии р-  
вания вод  
таким обр  
С-Cl-связ  
ции голо  
с образов  
иониза  
кули HCl,  
аультамо  
ние кинет  
бутил-кати  
аммоном  
то скорос  
ствии II,  
р-цию пут  
такие сп  
ния. Сооб



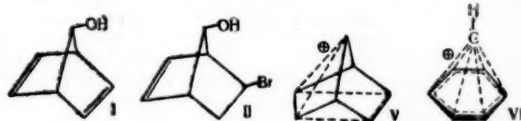
Graybill Bruce M. Ion-pair formation in the reactions of alkyl iodides with silver salts. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 3, 704—711 (англ.).—Исследована кинетика взаимодействия  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{AgClO}_4$  с  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{I}$  и неопентилйодидом (I) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (II). Р-ция сильно ускоряется добавками  $\text{LiClO}_4$ . Скорость взаимодействия с  $\text{AgNO}_3$  больше, чем с  $\text{AgClO}_4$ . Наименьшая скорость наблюдается в случае I. Эти факты указывают на значительное участие  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизма. Кинетика третьего порядка не может быть достаточно обоснована вследствие неконтролируемости ионной силы, однако кинетич. данные говорят больше всего в пользу механизма  $\text{E}_2 - \text{SN}2$  Уинштейна с переходным состоянием типа  $\text{X}^- + \text{R} - \text{J} + \text{Ag}^+ \rightarrow [\text{X} - \text{R} + \text{JAg}]$ . Р-ция  $\text{CH}_3\text{I} + \text{AgNO}_3$  в ацетоне и бензонитриле имеет те же кинетич. особенности, что и в II. Растворимость  $\text{AgClO}_4$  в ацетоне при изменении конц-ии  $\text{LiClO}_4$  от 0 до 0,779 моль/л изменяется от 0,0103 до 0,0815 моль/л (25°).

Ю. Ершов

5Ж15. Электрофильный катализ в нуклеофильном замещении и отщеплении. Часть II. Кинетика и механизм реакции хлористого трет-бутила с пиридином, трибензилмином, радиоактивными хлор-ионами и радиоактивным водородом в нитрометане. Posker Y. Electrophilic catalysis in nucleophilic substitution and elimination. Part II. Kinetics and mechanisms of reaction of *t*-butyl chloride with pyridine, tribenzylamine, radio-chloride ions and hydrogen radio-chloride in nitromethane. *J. Chem. Soc.*, 1960, May, 1972—1977 (англ.).—Исучена кинетика отщепления хлористого водорода от хлористого трет-бутила (I) в присутствии пиридина, трибензиламина и хлористого тетраэтиламмония (II), а также кинетика обмена I с  $\text{Cl}^{36}$ -ионами в  $\text{HCl}^{36}$  в нитрометане при 25 и 75°. Отщепление  $\text{HCl}$  от I наблюдается только в присутствии аминов или II. Константа скорости первого порядка не зависит от конц-ии и строения амина. В случае II при низких его конц-иях скорость р-ции такая же, как и в присутствии аминов; при конц-иях  $\text{II} > 0,01$  моль/л константа скорости возрастает с ростом конц-ии II. Опытами по обмену I с  $\text{Cl}^{36}$ -ионами (из меченого II) показано, что скорость обмена практически совпадает со скоростью отщепления  $\text{HCl}$  из I, что свидетельствует об отсутствии прямого замещения  $\text{Cl}^{36}$ -ионами  $\text{Cl}$ -атомов в I. В случае обмена между I и  $\text{HCl}^{36}$  обнаружено, что константа скорости первого порядка связана с конц-ией  $\text{HCl}^{36}$  у-нием:  $10^6 k_1 = 2,4 + 340 [\text{HCl}]$ . Значение члена у-ния, отвечающего нулевому порядку относительно  $\text{HCl}$ , практически идентично с константой скорости р-ции отщепления  $\text{HCl}$ . Это, по мнению автора, свидетельствует о том, что скорость р-ции как замещения, так и отщепления контролируется одной и той же стадией. Наличие в у-нии компонента, пропорционального конц-ии  $\text{HCl}$ , интерпретируется автором как свидетельство участия молекулы  $\text{HCl}$  в лимитирующей стадии р-ции замещения, по-видимому, путем образования водородной связи с  $\text{Cl}$ -атомом I и облегчения, таким образом, переноса электрона при гетеролизе  $\text{C}-\text{Cl}$  связи. Лимитирующая стадия состоит в ионизации галогенного аниона под действием молекулы  $\text{HCl}$  с образованием трет-бутилкатиона и аниона  $\text{HCl}_2^-$  в виде ионной пары. Последняя быстро теряет 2 молекулы  $\text{HCl}$ , давая olefin. Не исключено также, что результатом лимитирующей стадии является образование кинетически независимых ионов, причем трет-бутил-катион отщепляет протон, связываемый далее анионом  $\text{HCl}_2^-$  в молекулу  $\text{HCl}$ . На основании того, что скорость обмена I с  $\text{HCl}^{36}$  повышается в присутствии II, сделан вывод о том, что  $\text{Cl}^-$  подавляют эту р-цию путем связывания  $\text{HCl}$  в комплексы  $\text{HCl}_2^-$ , а также способствуют осуществлению р-ции отщепления. Сообщение I см. РЖХим, 1959, № 22, 78480.

М. Варгафтик

5Ж16. Неклассический катион 7-норборнадиепила. Winstein S., Ordonneau C. The 7-norbornadienyl non-classical cation. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 8, 2084—2085 (англ.).—Изучена кинетика сольволиза производных 7-норборнадиепила (I). I синтезирован из бромтидина (II) (см. РЖХим, 1957, № 3, 7908), тетрагидропирановый эфир которого при кипячении с трет-бутилатом K в толуоле дает тетрагидропирановый эфир I (Ia), т. кип. 89—90°/1,5 мм. Осторожный гидролиз Ia приводит к I, т. кип. 76°/52 мм,  $n_D^{25}$  1,5060, переходящий при гидрировании в 7-норборнеол, т. пл. 141—145°. При действии  $\text{SOCl}_2$  I дает 7-норборнадиепила-



хлорид (III), т. кип. 77,5°/63 мм,  $n_D^{25}$  1,5050. Получены следующие производные I: *n*-нитробензоат, т. пл. 101—102°; трихлорид, т. кип. 112°/3,5 мм,  $n_D^{25}$  1,5087; трифторацетат (IV), т. кип. 85°/66 мм,  $n_D^{25}$  1,4095. Найдено, что производные I при р-циях сольволиза реагируют в 1000 раз быстрее соответствующих производных анти-7-норборнеола. Так, при гидролизе в 80%-ном ацетоне при 25°  $k_1$  составляет  $(6,12 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$  для III и  $(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  сек $^{-1}$  для анти-7-норборнеохлорида. В аналогичных условиях (50°, в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ ) III и IV не перегружаются, а дают только нормальный продукт сольволиза. По-видимому, сольволиз производных I протекает через стадию неклассич. катиона типа (V) или (VI).

Л. Бергелсон

5Ж17. Алкоголиз эфиров толуолсульфонатов. VI. Толуолсульфонаты  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенхола. Hückel W., Rohrer H. Alkoholyse von Toluolsulfonsäureestern. VI.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholtoluolsulfonat. *Chem. Ber.*, 1960, 93, № 5, 1053—1059 (нем.).—При изучении кинетики сольволиза тозилатов  $\alpha$ -фенхола (I, II спирт) и  $\beta$ -фенхола (III, IV спирт) получены следующие результаты (указаны исходный тозилат, р-ригель, т-ра в °C,  $k$  в сек $^{-1}$ , выход неперделных углеводов в %): I, спирт, 60,  $3,4 \cdot 10^{-7}$ , 30; I, спирт, 75,  $2,3 \cdot 10^{-6}$ , 35; II, спирт, 30,  $2,14 \cdot 10^{-6}$ , 50; III, спирт, 40,  $7,7 \cdot 10^{-6}$ , —; I,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 60,  $5,43 \cdot 10^{-7}$ , 30. E(акт.) этанолиза I и II равна соответственно 29,5 и 24,2 ккал/моль. Таким образом, I реагирует медленнее всех известных тозилатов. Скорость его этанолиза почти в 2000 раз меньше скорости этанолиза III, скорость р-ции которого почти совпадает со скоростью этанолиза *цис*-изопропилциклопентанола. Установлено, что препарат, принятый ранее за III (Hückel W., Kindler H., *Chem. Ber.*, 1947, 200), в действительности представляет собой смесь I и III, содержащую также немного рацемата. К кипящему р-ру 40,8 г изопропилаата Al в 500 мл *изо*- $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$  добавляют по каплям 30,4 г фенхола в 50 мл *изо*- $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ , кипятят до прекращения отгонки ацетона (558 час.), добавляя *изо*- $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$  по мере его отгонки, упаривают в вакууме, к остатку добавляют лед и разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , эфиром извлекают IV, содержащий немного II, выход 66%, т. кип. 76,5—77°/12 мм, т. пл. 5°,  $n_D^{25}$  1,4777,  $[\alpha]_D^{20} -28,2^\circ$  (сп.). К р-ру 47 г IV в 100 мл эфира и 100 г пиридина добавляют при охлаждении 19,4 г  $(\text{COCl})_2$ , через 8 дней смесь выливают в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перекристаллизацией продукта р-ции из спирта выделяют оксалат IV (IVa), выход 50%, т. пл. 120—121°,  $[\alpha]_D^{20} +49,0^\circ$  (сп.), и 17 г кристаллов с т. пл. 90—91°,  $[\alpha]_D^{20} +22,7^\circ$ , представляющих собой, вероятно, смесь IVa и оксалата II в соотношении 2:1. Омылением IVa 20%-ным KOH в атмосфере  $\text{N}_2$  при 65° получают моногидрат IV, т. пл. 42—43°. К р-ру 3 г IV в 4,7 г пиридина до-

бавляют при охлаждении 3,7 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ , оставляют на 3 недели, разбавляют ледяной водой, эфиром извлекают III, выход 40%, т. пл. 73,5–74° (разл.; из петр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} + 31,1^\circ$  (бал.). Сообщение V см. РЖХим, 1960, № 8, 30665.

Л. Бергельсон

**5Ж18.** Исследование с помощью  $\text{O}^{18}$  образования эфиров енолов при кислотном катализе. Wiberg Kenneth B., Saegbarth Klaus A. An  $\text{O}^{18}$  tracer study of the acidcatalyzed formation of enol ethers. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 5, 832–833 (англ.). Показано, что эфиры, образующиеся в р-циях дигидропероксицина (I) и  $\beta$ -нафтола (II) с  $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$  (III) при катализе  $n$ -толуолсульфокислотой, содержат весь  $\text{O}^{18}$  исходного III, т. е. что при образовании эфиров енолов происходит расщепление связи C–O енола. Р-цию с I проводили в кипящем  $\text{C}_6\text{H}_6$ , р-цию с II — без р-рителя при 100° в запаянной ампуле. Полученные данные авторы считают подтверждением механизма р-ции, предполагающего первичное присоединение  $\text{H}^+$  к енолу с последующей атаккой образовавшегося положительного иона на атом O алифатич. спирта (ROH), причем отщепляется группа OH енола. Альтернативный механизм, согласно которому  $\text{H}^+$  присоединяется к ROH, после чего  $\alpha$ -C-атом последнего присоединяется к атому O енола и теряет связь со своим кислородом, однозначно отвергается.

А. Рекашева

**5Ж19.** Кинетика и механизм взаимодействия триацетилглюкозана с четыреххлористым титаном. Csűrös Z., Deák Gy., Haraszthy M. Kinetics and mechanism of the reaction of triacetyl laevoglucosane with titanium tetrachloride. *Acta chim. Acad. scient. hung.*, 1959, 21, № 2, 193–203 (англ.; рец. нем., русск.). Исследовано взаимодействие 2,3,4-триацетилглюкозана (I) с  $\text{TiCl}_4$ , приводящее к 1- $\alpha$ -хлор-2,3,4-триацетилглюкозе (II). Предложен механизм р-ции, согласно которому  $\text{TiCl}_4$  образует с I комплекс по кислороду 1,6-кольца. Тем самым  $\text{TiCl}_4$  ослабляет  $\text{C}_{(1)}\text{—O}$  связь и катализирует расщепление 1,6-кольца. Образовавшийся карбониевый ион реагирует со второй молекулой  $\text{TiCl}_4$ , образуя II. Возникновению карбониевого иона у  $\text{C}_{(1)}$  способствует сопряжение этого иона со свободной парой электронов O-атома 1,5-кольца. Экспериментально подтверждено, что для успешного протекания р-ции молярное отношение I:  $\text{TiCl}_4$  должно быть не меньше 2. Р-ция легко протекает в  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , а в  $\text{CHCl}_3$  требует сокатализатора (спирт). Высказано предположение, что сокатализатор способствует отрыву Cl-атома от  $\text{TiCl}_4$  во второй стадии р-ции. Показано, что во всех р-рителях р-ция приводит к II. Кинетич. исследованиями в  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  показано, что р-ция мономолекулярна или, по-видимому, псевдомономолекулярна, так как роль  $\text{TiCl}_4$  двойственна. Скорость р-ции зависит не от молярного отношения I:  $\text{TiCl}_4$  (начиная с отношения 2), а от концентрации  $\text{TiCl}_4$  в р-ре. Из кинетич. исследований сделан вывод, что р-ция относится к типу S 1 и стадией, определяющей скорость, является расщепление  $\text{C}_{(1)}\text{—O}$  (антидр.)-связи. Была сделана попытка частично заменить  $\text{TiCl}_4$  на  $\text{BF}_3$  (сильный комплексобразователь), оставив за  $\text{TiCl}_4$  только функцию донора Cl-атомов, однако даже в присутствии большого избытка  $\text{BF}_3$  (20 молей  $\text{BF}_3$  и 1 моль  $\text{TiCl}_4$ ) р-ция шла медленнее, чем при молярном отношении I:  $\text{TiCl}_4 = 2$ . Показано, что описанный ранее (см. РЖХим, 1961, 3В30) комплекс 2 молекул  $\text{TiCl}_4$  с 1 молекулой I не является промежуточным продуктом р-ции. Образование  $\alpha$ -изомера II объяснено простейшими причинами (группа  $\text{OTiCl}_4$  экранирует карбониевый ион с тыла). Взаимодействием 3 г I и 2,4 мл  $\text{TiCl}_4$  в 15 мл  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (50°, 5 час.) был получен 1 г II, т. пл. 100–110°,  $[\alpha]_D^{20} + 165,1^\circ$  (хлф.). Нагревание комплекса (1:2) I и  $\text{TiCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$  в присутствии спирта привело к возвращению 70% исходного комплекса и небольшому кол-ву II. Кинетич. измерения проводи-

лись путем наблюдения за изменением оптич. вращения.

Н. Волькен

**5Ж20.** Действие пиридина на динитраты 1,4,3-диангидрогекситолов. Jackson M., Hayward L. D. The action of pyridine on the dinitrate esters of 1,4:3,6-dianhydrohexitols. *Canad. J. Chem.*, 1960, 38, № 4, 496–502 (англ.). В отличие от быстрого и селективного замещения водородом вторичной  $\text{NO}_2$ -группы в гексанитратах гекситолов при 25–50°, 3,5-динитраты 1,4,3,6-диангидридов D-маннита (I), D-глюциата (II) и L-идита (III) медленно реагируют в безвод. пиридине (IV) при 87–115°. Главными продуктами являются полимер, окислы азота и азотнокислый IV. Р-ция отщепления  $\text{NO}_2$ -группы в избытке IV подчиняется ур-цию первого порядка (действительный порядок р-ции, по-видимому, второй). В воде IV р-ция идет тем медленнее, чем больше содержание воды. Определены  $E$  (акт.) в ккал/моль и  $\lg A$ : I, 41, 18,3; II, 24, 8,9; III, 21, 7,6. Ни один из исходных диолов обнаружен не был, хотя в условиях р-ции они не разлагаются. Выход нитрата не превышает 10% в воде. IV и равен 0 в безвод. IV. Термич. разложение I–III при 100–115° в симм-тетрахлорэтаноле и, кроме того, II в  $m$ -ксилоле и диэтилкарбиноле протекает намного медленнее, чем I, и не зависит от полярности р-рителя и от конформации эфира. Более быстрое протекание р-ции в диэтилкарбиноле, по-видимому, связано с перестроением. Относительные скорости разложения I–III расположены в порядке, противоположном  $S_N2$ -р-ции для этих соединений. Авторы полагают, что полученные результаты согласуются как со свободнорадикальным механизмом р-ции, так и с механизмом, в котором имеет место нуклеофильная атака IV азота  $\text{ONO}_2$ -группы с гетеролитич. расщеплением связи O– $\text{NO}_2$ . Следующая р-ция алкоксидного иона ведет к полимеру. Этот механизм подтверждается сохранением конфигурации при расщеплении гексанитратов гекситолов.

В. Яворск

**5Ж21.** Действие брома в присутствии эфиров. Rajean Roger. Action du brome en présence d'éthers oxydes. *Bull. Soc. chim. France*, 1960, № 4, 621–622 (франц.). Показано, что  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (I) и некоторые его гомологи являются катализаторами бромирования ароматич. ряду, в результате которого образуются  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_4$  и трибромпроизводные гомологов  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Каталитич. свойства I связаны с наличием атома кислорода, способного давать оксониевые соединения. Предлагают образование в качестве промежуточного продукта неустойчивого соединения  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}^+\text{Br}^-]$ , которое является источником  $\text{Br}^+$ :  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Br} + \text{Br}^- \rightleftharpoons [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}^+\text{Br}^-]$ . Аналогичные каталитич. свойства наблюдают у некоторых гомологов I ROR. Приведены R, выход  $n$ - $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_4$  в % (из 0,1 моля  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0,05 моля ROR, избыток  $\text{Br}_2$ ):  $\text{CH}_3$ , 63;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 60;  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 52;  $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ , 28. Выходы уменьшаются с возрастанием положительного индукционного эффекта (+I), который способствует разрыву связи R–O. Показано, что спирты также обладают каталитич. свойствами, которые связаны с образованием  $[\text{RHOBr}^+\text{Br}^-]$ , и уменьшаются с увеличением +I. Приведены R, выход  $n$ - $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_4$  в %:  $\text{CH}_3$ , 62;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 56;  $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ , 49–60;  $\text{tert-C}_4\text{H}_9$ , 26–35;  $\text{tert-C}_4\text{H}_9$ , 26–35;  $\text{tert-C}_5\text{H}_{11}$ , 0. К 0,75 моля  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 0,1 моля I, действуют  $\text{Br}_2$  1,5 час. при нагревании на водяной бане, получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  с выходом 40%. Избыток  $\text{Br}_2$  дает  $n$ - $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_4$  с небольшим примесью орто-изомера (спектр комб. расс.). К 0,75 моля  $\text{C}_6\text{H}_6$  (IIa–г, где R =  $\text{CH}_3$ , б  $\text{C}_2\text{H}_5$ , в  $\text{C}_3\text{H}_7$ , г  $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ ) и 0,10 моля I прибавляют избыток  $\text{Br}_2$ , оставляют при 20° на 6 час., продукты р-ции перегоняют при 1 мм, строение определяют спектрами комб. расс. и окислением  $\text{HNO}_3$  в бромбензойные к-ты. Приведены II, продукт р-ции, т. кип. в °C, кол-во в г: а,  $n$ - $\text{Br-Br}$  (примесь  $o$ - $\text{Br-Br}$ ), 40–42, 20, 2,5- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$  и 2,4- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ , 76–78, 95, 2,4,5- $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$ , —, 6 (кол-во при

(937)  
бромтолуол  
I, дают 102  
Br<sub>2</sub>—116, 13  
Нисколы  
70–80%  
5Ж22.  
лений с  
атомных с  
ном в при  
Stanisl  
tysnych z  
dorołenow  
cz nitrogl  
chem., 19  
anta.)—И  
ном (I) в  
отношени  
радио сме  
механизм  
( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub>Н  
+  $\text{NO}_2$ ;  
+  $\text{HSO}_4$ —  
ых, сход  
тровании  
соедине  
Варунок  
лен  $\text{C}_2\text{H}_5$   
(OH) ( $\text{OSO}$   
тких солей  
дукта гл  
содержа  
Выход  $\text{C}_6$   
5Ж23.  
Сообщени  
ого эфира  
Степан  
В об. «Юр  
Поскиснад  
ных атом  
диэтилов  
-ты  $o$ - $\text{C}_2$   
протекать  
разоине  
рых прив  
радиоакт  
карбонкс  
щепление  
 $\text{O}_2$  удал  
радиоакт  
ствует а  
приводит  
(поролон;  
спирта, пр  
вание) 0,  
3 часа, ох  
ной  $\text{CH}_3\text{C}$   
матригр  
лык до  
66,5%. т.  
116°/0,8 мм  
мл). Кип  
ной  $\text{H}_2\text{SO}$   
при 4 м.  
с 353 мм  
с РЖХи  
5Ж24.  
соединен  
13 Хими

птич. вра-  
Волькен-  
ты 14-3-  
vard L. B.  
of 14-3-  
38, № 4  
и селектив-  
2-группы и  
динитрата  
та (II) и  
и. пириди-  
являются  
Р-ция от-  
одиниче-  
и поряд-  
идет тем  
Диредели-  
24, 8, 9; Ш-  
кен не был.  
Выход ме-  
равен 0,1  
100—115°  
-кислоте  
нее, чем  
от моноф-  
-ция в ди-  
терифика-  
I—III рас-  
р-ция для  
получение  
дикальций  
в котором  
ONO<sub>2</sub>-групп-  
—NO<sub>2</sub>. По-  
к полимер-  
тем конфо-  
гекситоло-  
В. Яерсон  
эфиром  
се d'ethers  
4, 621—622  
которые  
ирования  
образуют  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ката-  
ма кисло-  
ния. Пред-  
очного  
пред-  
Br<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, и  
Br<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>—  
ч. свойства  
Приведен  
ты, 0,05 моль  
2; изо-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
должитель-  
способ  
схемы связы-  
ся с увели-  
в %: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
49—60; изо-  
0. К 1 моль  
Br<sub>2</sub> 1,5 час  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br  
небольшой  
К 0,75 моль  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, г  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, г  
оставля-  
гоняют при  
мб. рас-  
Приведен  
а, n-Br-Br  
I<sub>2</sub> и 2,4-Br  
кол-во пре-

бромтолуола растет с кол-вом катализатора, 0,2 моля I дают 102 г Br<sub>2</sub>-IIa и 70 г Br<sub>2</sub>-IIa; 6, Br<sub>2</sub>-IIb, 88—90, 96, Br<sub>2</sub>-IIb, 135—137, 32; IIb—г дают Br<sub>2</sub>-IIb—г и Br<sub>2</sub>-IIb—г. Кислоты образуют тетрабромпроизводные с выходом 70—80%. Т. Мелентьева

5Ж22. Механизм нитрования ароматических соединений с помощью эфиров азотной кислоты и многоатомных спиртов. I. Нитрование бензола нитроглицерином в присутствии серной кислоты. Ropuszyński Stanisław. Mechanizm nitrowania związków aromatycznych za pomocą estrów kwasu azotowego i wielowodorotlenowych alkoholi. I. Nitrowanie benzenu za pomocą nitrogliceryny w obecności kwasu siarkowego. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 119—131 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследовано нитрование C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нитроглицерином (I) в присутствии моногидрата H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20° (соотношение  $m = H_2SO_4 : I = 0,5—2,0$ ) при различном соотношении компонентов. Предложен следующий механизм нитрования:  $C_6H_5(ONO_2)_3 + H_2SO_4 \rightarrow [C_6H_5(ONO_2)_3H]^+ (A) + HSO_4^-$ ;  $A \rightarrow C_6H_5(OH)(ONO_2)_2 (B) + NO_2^+$ ;  $B + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5(OH)_2(ONO_2) + NO_2^+ + HSO_4^-$  и т. д. Этот механизм подтверждается, во-первых, сходством характера тепловых эффектов при нитровании C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> смесью I с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и обычной нитрующей смесью. Во-вторых, при  $m = 0,5$  в продуктах р-ции обнаружены C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(ONO<sub>2</sub>)(OH)(OSO<sub>3</sub>H), при  $m = 1$  обнаружены C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(OSO<sub>3</sub>H) и при  $m \geq 2$  обнаружены C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)(OSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, выделенные в виде Ва-солей. Состав этих солей определялся по кол-ву BaSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в продуктах гидролиза. Для нитрования применялась смесь, содержащая 83% три- и 17% динитрата глицерина. Выход C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (при  $m = 3$ ) 97,6%. А. Гриб

5Ж23. Исследование в области реакции Дикмана. Сообщение II. Механизм реакции циклизации диэтилового эфира о-фениленуксусной-β-пропионовой кислоты. Степанов Ф. Н., Иодко М. О., Вульфсон Н. С. В сб. «Орган. полупродукты и теристели». Вып. I. М., Госхимиздат, 1959, 96—102.—С помощью метода меченых атомов изучен механизм р-ции циклизации (PC) диэтилового эфира о-фениленуксусной-β-пропионовой кислоты  $o-C_6H_4OOCCH_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$  (I). PC может протекать в двух направлениях с промежуточным образованием (II) и (III), кетонное расщепление которых приводит к β-тетралону. Из радиоактивного I радиоактивность (a) 212 имп/мин/мг был получен субстрокс-β-тетралон, подвергнутый кетонному расщеплению до β-тетралона-(β-C<sup>14</sup>) (IV). Выделяющийся CO<sub>2</sub> улавливался в н. NaOH. В результате получили нерадиоактивный CO<sub>2</sub> и радиоактивный II (a II соответствует a I). Полученные данные доказывают, что PC приводит к образованию только II. К 0,025 г-атома Na (порошок) в 30 мл безводн. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют каплю абс.

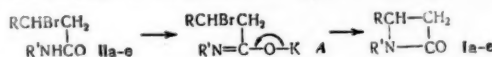


спирта, приливают при 60° за 20—30 мин. (перемешивание) 0,025 моля I в 10 мл безводн. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 3 часа, охлаждают р-р до +4°, выливают в 25 мл 10%-ой CH<sub>3</sub>COOH, охлажденной до -5°. Бензольный р-р экстрагируют (25 мл × 2) 5%-ным NaOH, охлажденным до -5°, щел. экстракт промывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, выход II 86,5%. т. кип. 103—104,5°/0,3 мм, 108—110°/0,5 мм, 114—116°/0,8 мм,  $n_D^{20}$  1,5198; C<sub>10</sub>-соль, т. пл. 164—165° (из сп.). Кипятят 2 часа в токе N<sub>2</sub> 2,5 ммоль II и 6 мл 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поглощая CO<sub>2</sub> 5 мл 1 н. NaOH. экстрактуют 4 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, выход IV 0,204 г, т. кип. 93—95°/2 мм,  $\eta_{inh}$  0,33 мл/мин/мг; а CO<sub>2</sub> 4 имп/мин/мг. Сообщение I см. РЖХим. 5Ж284. Т. Паткина

5Ж24. О механизме взаимодействия финилилдо-соединений с некоторыми β-дикетонами. Нейланд

О. Я., Ванат Г. Я. «Докл. АН СССР», 1960, 131, № 6, 1351—1354.—Исследовано взаимодействие C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (I) с β-дикетонами: CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> (II), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (III), индандионом-1,3 (IV), 2-фенил-IV, а также с ацетоуксусным (V) и малоновым (VI) эфирами. Ниже перечислены исходный β-дикетон, катализатор, продукт р-ции (ПР), выход в %, т. пл. в °C: III, —, 2-ацетоксип-III, 80, 93—94; IV, —, 2-ацетоксип-IV, 47, 164—165; III, пиридин, енолатбетаин (ЭБ) пиридин-дибензоилметана, 67, 212—214; II, пиридин, ЭБ пиридин-ацетилацетона, 17, 172—174; V, пиридин, ЭБ пиридин-ацетилацетона, 24, 114—119. Вторым продуктом р-ции всегда является C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J. Предложен следующий механизм р-ции:  $RCOCH_2COR' \rightleftharpoons R(OH)C=CHCOR' (VII)$ ;  $VII + I \rightarrow R'COCH + C(R)O-J^+ + (C_6H_5)OCOCCH_3 \rightarrow [RCOCH(J + C_6H_5)COR]CH_3COO^- (A) \rightarrow C_6H_5J + RCOCH(OCOCCH_3)COR'$ . В присутствии пиридина йодониевая соль A гетеролитически разлагается с образованием соответствующей пиридиновой соли. II и V в отсутствие пиридина, а VI при всех условиях образуют только продукты разложения. Приведены УФ- и ИК-спектры полученных к-т. А. Гриб

5Ж25. β-Лактамы. Сообщение 3. Механизм реакции Кнулянд И. Л., Рыцлин Э. Е., Гамбарян Н. П. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 3, 527—534.—Изучена р-ция образования β-лактамов (Ia—e; всюду R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; а R' = n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, б n-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, в n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, г n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, д n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, е 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) из (IIa—e) при действии щелочей в органич. р-рителях. Показано, что в р-ре алифатич. кетонов I образуются с наилучшими выходами; в присутствии спирта главными продуктами р-ции являются C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCONH' (IIIa—e). Третичные амины в качестве щел. агента ведут к образованию III. Предложена схема циклизации II в I: 1) енолизация амида в соль иминной формы (A); 2) внутримолекулярная нуклеофильная атака β-углерода атомом N с неподеленной парой элек-



тронов. На примере C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHBrCHBrSO<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (IV) показано, что амиды, не склонные к енолизации, не циклизуются, это подтверждает, что первой стадией р-ции является енолизация исходного амида. Изучена кинетика р-ции в водно-диоксановом и спирт. р-рах. Установлено, что обе р-ции (образование I и III) второго порядка с механизмом S<sub>N</sub>2, так как скорость их зависит от конц-ции щелочи или амида. Показано, что с наибольшей скоростью циклизуются Id, с наименьшей — Ib. Заместители первого рода в пара-положении арильного остатка, связанного с азотом, тормозят р-цию, заместители второго рода ускоряют; скорость р-ции определяется кислотностью исходного амида II, облегчающей образование соли иминной формы амида. К 0,002 моля II в 40 мл р-рителя прибавляют 1 г порошка KOH, встряхивают 1 час, упаривают досуха, промывают разб. HCl, водой, получают I (приведены I, т. пл. в °C): а, 126—128 (из сп.); б, 95—97 (из изо-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH); в, 124—126 (из изо-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH); г, 137—138 (из сп.); д, 132—134 (из сп.); е, 188—189 (из сп.). I получают также при прибавлении 16 мл 0,25 н. NaOH к р-ру 0,002 моля II в смеси 70 мл ацетона и 14 мл воды. Р-р 13,5 г C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub> в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> приливают к р-ру 13,7 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHSO<sub>2</sub>Cl в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, упаривают, промывают водой, разб. HCl, получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHSO<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (V), выход 45%, т. пл. 114—115° (из абс. сп.), и HCl·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NHCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, выход 16,5%, т. пл. 217—218° (из абс. сп.); основание, т. пл. 115—116° (из сп.). К р-ру 13,5 г V в 50 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH прибавляют 8 мл 10%-ного р-ра Br<sub>2</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH, оставляют на 3 часа на солнечном свете, р-ритель отгоняют, получают IV, выход 78%, т. пл. 127—129° (из сп.). 1,1 г



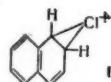
IV добавляют к 0,25 г КОН в жидком  $\text{NH}_3$ , оставляют на 12 час.,  $\text{NH}_3$  испаряют, остаток промывают водой, получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CBrSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$  (VI), выход 94%, т. пл. 116–117° (из абс. сп.); при нагревании VI с Zn-пылью в 80%-ном спирте образуется V. К р-ру 0,5 г IV в 20 мл абс. спирта приливают 1,5 мл 1 н. КОН в абс. спирте, через 10 мин. добавляют воду, осадок отфильтровывают, получают VI, выход 70%. 0,53 г IV прибавляют к 0,5 г КОН в 20 мл ацетона, перемешивают 1 час, упаривают, промывают водой, получают VI, выход 50%. По описанному ранее методу (РЖХим, 1956, № 24, 78087) получены IIa, б, г—е и IIIa—е (приведены II, т. пл. в °C (из сп.), III, т. пл. в °C): а, 127–128, 162–163,5 (из водн. сп.); б, 128–129, 154–155 (из  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); в, —, 190–192 (из  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ); г, 144–145, 171–172 (из водн. сп.); д, 207–210, 222–224, (из сп.); е, 191–193 (из абс. сп.); 179–180 (из сп.). 0,016 моля II ( $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ) и 0,024 моля N-бромсукцинимид в 160 мл  $\text{CCl}_4$  кипятят 12 час., охлаждают, выделяют II, выход 80%, т. пл. 204–205° (из сп.). При изучении кинетики р-ции за скоростью следили по кол-ву  $\text{Br}^-$ , которые определяли по Фольгарду; одновременно определяли выход I гидролизом продукта р-ции и выделением  $\beta$ -аминокислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHR}')\text{CH}_2\text{COOH}$  (VII) (приведены VII, т. пл. в °C): а, 136–137 (из сп.); в, 136–138 (из сп.); д (амид), 147–148 (из хлф.); е, 164–165 (из бал.-петр. эф.); ж ( $\text{R}'=\text{n-HOOC}_6\text{H}_4$ ), 183–187 (из водн. сп.).

5Ж26. Активирование углерод-углеродной двойной связи катионными катализаторами. Часть IX. Димеризация 1,1-дифенилэтилена в системе бензол-тетрахлористый титан-хлористый водород. Evans A W y n G., Owen E. D. The activation of carbon-carbon double bonds by cationic catalysts. Part IX. The dimerisation of 1,1-diphenylethylene in the system benzene-titanium tetrachloride-hydrogen chloride. *J. Chem. Soc.*, 1959, Dec., 4123–4125 (англ.).—Дилатометрическим методом исследована димеризация 1,1-дифенилэтилена (I) в системе  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{TiCl}_4 + \text{HCl}$  при 30–55°. Найдено, что р-ция протекает лишь в присутствии HCl, причем начальная скорость ее пропорциональна первой степени конц-ии  $\text{TiCl}_4$  и конц-ии HCl в второй степени конц-ии I. Первоначально образующийся линейный димер далее превращается в циклич. димер (3-метил-1,1,3-трифенилциклан). Найлены значения  $\Delta H$  (акт.) 0,  $\Delta G$  (акт.) 20,1 ккал/моль,  $\Delta S$  (акт.) —66 ккал/моль. Эти данные показывают, что переход от  $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$  к  $\text{TiCl}_4 + \text{HCl}$  (см. части VII–VIII, РЖХим, 1960, № 4, 12658; № 17, 69404) не меняет механизма р-ции, но снижает  $\Delta H$  (акт.) с 4,1 ккал/моль до 0, делает  $\Delta S$  (акт.) более отрицательной. При этом скорость образования циклич. димера становится сравнимой со скоростью образования линейного димера.

В. Вассерберг  
5Ж27. Взаимодействие бутилового эфира 9,10-эпоксистеариновой кислоты с органическими кислотами. Murai Koichi, Akazome Giichi, Murakami Yasuto. —Kogō kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, 1960, 63, № 2, 283–286, A15 (японск.; рез. англ.).—Изучалась р-ция присоединения органич. к-т к эпоксигруппе бутилового эфира 9,10-эпоксистеариновой к-ты (I). В избытке органич. к-ты р-ция идет по псевдоспервому порядку. Порядок скоростей р-ции:  $\text{HCOOH} \gg \text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $E$  (акт.) для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  соответственно равны 18,1 и 18,9 ккал/моль. I плохо растворим в  $\text{HCOOH}$ , поэтому в этом случае в качестве р-рителя применяют диоксан. Скорость р-ции сильно зависит от конц-ии р-ра  $\text{HCOOH}$  в диоксане.  $E$  (акт.) при конц-ии  $\text{HCOOH}$  8,48 моля/л составляет 15,2 ккал/моль.

Резюме авторов  
5Ж28. О механизме каталитической изомеризации монохлорнафталинов. Воронцов Н. Н., Коптюг В. А. В сб. «Орган. полупродукты и красители». Вып. I. М., Госхимиздат, 1959, 87–91.—Изучена изомеризация

1-хлорнафталина-(1- $\text{C}^{14}$ ) (I) в 2-хлорнафталин (II) в алюмосиликатном катализаторе в токе HCl при 335–365°. Установлено, что получающийся продукт при 93,8% состоит из 2-хлорнафталина-(1- $\text{C}^{14}$ ), т. е. изомеризация идет без промежуточного образования нафталина, так как в последнем случае должна была бы образоваться эквимольная смесь 2-хлорнафталинов, меченных в положениях 1, 4, 5 и 8. Предложены

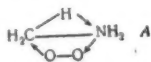


два возможных механизма изомеризации: 1) к молекуле галоиднафталина присоединяется протон с образованием карбониевого иона, который через галогеениновую соль (III) переходит в изомерный карбониевый ион с галоидом в положении 2; 2) предполагается промежуточное образование тройной связи в нафталиновом ядре. Легкость протекания изомеризации в присутствии галоидоводородов подтверждает необходимость протона для ее течения. При изомеризации хлор- и бромнафталинов в присутствии HF не образуются фторнафталины, что противоречит второму механизму. I был синтезирован по схеме: из  $\alpha$ -фенилпропилбромида и  $\text{NaC}^{14}\text{N}$  получена  $\alpha$ -фенилмасляная к-та, которая была превращена в  $\alpha$ -тетралон-(1- $\text{C}^{14}$ ), выделенный в виде оксима с выходом 92,8%; нагреванием оксима с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в токе HCl получен 1-нафталин-(1- $\text{C}^{14}$ ), выход 51,8%, из хлоргидрата последнего по р-ции Зандмейера получен I с выходом ~50%. Для удаления  $\text{C}^{14}$  из положения 1 II был переведен 0,8 г. NaOH при 365° в нафтол-2, выход 79,5%, нитрованием которого получен 1-нитрознафтол-2 (IV), выход 96%. Расщепление  $\text{C}_1\text{—C}_2$  связи достигнуто перепиролитической IV под действием  $n$ -толуолсульфохлорида в щел. среде в *cis*- $\alpha$ -цианкоричную к-ту, выход 66%, последняя превращена кипячением с разб. HCl в *trans*- $\alpha$ -карбамидокоричную к-ту (V), выход 63,5%, расщепление которой дает *trans*- $\alpha$ -аминокоричную к-ту (VI) в  $\text{CO}_2$ . Полученный  $\text{CO}_2$  содержит  $\text{C}^{14}$ , находившийся в II в положении 1. Приведены активности V, VI и  $\text{CO}_2$  в *жюри/моль* в %: IV, 2006  $\pm$  19, 100; V 125  $\pm$  0,5, 6,2;  $\text{CO}_2$ , 1855, 92,5.

Т. Мелентьева  
5Ж29. Изомеризация борорганических соединений, производных олефинов с разветвленной цепью и нафтенов,— дальнейшее доказательство механизма изомеризации, идущего через отщепление — присоединение. Brown Herbert C., Zweifel George. Isomerization of organoboranes derived from branched-chain and ring olefins—further evidence for the elimination-addition mechanism of isomerization. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 6, 1504–1505 (англ.).—Гидроборирование (ГБ) 2,4,4-триметилпентана-2 при 25° с последующим окислением щел. р-ром  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к 99% 2,4,4-триметилпентанола-3 и 1% 2,4,4-триметилпентанола-2. В случае предварительного нагревания смеси (160°, 1 час) получают только 2,4,4-триметилпентанол-1. Аналогично 4,4-диметилпентен-2 дает 57% 4,4-диметилпентанола-3 и 43% 4,4-диметилпентанола-2, последующая изомеризация приводит к 96% 4,4-диметилпентанола-1. Продукт начального ГБ 4-метилпентана-2 дал 57% 4-метилпентанола-2 (I) и 43% 2-метилпентанола-3, тогда как продукт изомеризации дал 59% 4-метилпентанола-1, 2% I и 39% 2-метилпентанола-1. Аналогично из продуктов ГБ 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1, подвергнутых изомеризации при 160° в течение 4 час., получают 59% 3-метилбутанола-1, 1% 2-метилбутанола-2, 40% 2-метилбутанола-1 и следы 2-метилбутанола-2. Продукт ГБ 1-метилциклопентена после изомеризации при 160° в течение 6 час. дал 50% циклогексилметанола. Таким образом, в условиях изомеризации

атом бора распределяется по всем положениям в молекуле, имея тенденцию к накоплению в местах с наименьшими стерич. препятствиями, и может переходить из кольца нафта в боковую цепь. Полученные данные согласуются с механизмом изомеризации, идущим через расщепление — присоединение (см. РЖХим, 1958, № 16, 53932; 1960, № 17, 69592). В. Якерсон

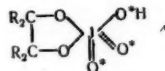
5Ж30. Дальнейшее рассмотрение окислительных процессов. Kennner J. Further considerations on oxidative processes. «Tetrahedron», 1960, 8, № 3-4, 350—355 (англ.).—Приводится критика взглядов Расселла (см. РЖХим, 1957, № 3, 7541; 1960, № 1, 483) на механизм окислительных процессов, включающий удаление водорода. В отличие от Расселла, считающего, что фотогалогенирование циклогексана и толуола протекают по единому механизму, автор полагает, что механизмы этих р-ций различны. На примере работ по фотохим. хлорированию  $C_6H_6$  и толуола, а также бромбензола,  $\alpha$ -бромтолуола и 3-хлор-5-бромтолуола показано, что фотогалогенирование толуола представляет собой не простое замещение, а включает разложение продуктов присоединения. Подвергается сомнению возможность



сравнивать механизм фотогалогенирования карбоновых к-т и р-ции их с перекисью ацетила. Последняя р-ция использована, как протекающая через атаку радикала  $CH_3$  в  $\alpha$ -положение карбоновой к-ты С этой же точки зрения рассматривается взаимодействие перекисей ацетила и бензоила с олефинами. В случае фотогалогенирования к-т ввиду отсутствия условий, необходимых для  $\alpha$ -атаки, по мнению автора, происходит прямое электрофильное замещение. Фотохим. окисление спиртов хинонами и кетонами, в частности бензофеноном, трактуется, как протекающее с одновременным переносом протона и электрона от молекулы спирта к би-радикалу  $(C_6H_5)_2C-C$  (возникающему при фотостимуляции бензофенона) с дальнейшей димеризацией полученного радикала. По мнению автора, фотостимуляция лишь усиливает электрофильные свойства бензофенона, причем заместители в ядре могут оказывать аналогичное действие. Предложен механизм окисления диэтилового эфира возбужденными карбонильными соединениями, согласно которому радикал  $>C=O$  отщепляет электрон от O-атома эфира, полученный по-радикал отщепляет протон либо от молекулы воды (в присутствии влаги), превращаясь в  $>O-OH$ , либо от катиона  $(C_2H_5)_2O^+$  (в отсутствие  $H_2O$ ), причем последний дает этилен и радикал  $C_2H_5O$ . Высказана возможность протекания р-ции окисления аминов, в частности метиламина, действием  $O_2$  при  $350^\circ$  по механизму, при котором в переходном состоянии происходит перенос атома Н от С к N с образованием радикала  $CH_3NH_2$ . Этот радикал, взаимодействуя с  $O_2$ , дает  $NH_3$  и  $HSOON$ , превращающуюся в  $CH_2O$  и атом О. Предполагается возможность осуществления внутримолекулярного переноса Н-атома в переходном комплексе (А).

М. Варфатик  
5Ж31. Окисление 1,2-диолюв, diketонов и оксикетонов йодной кислотой. Применение  $O^{18}$ . Bunton S. A., Shiner V. J., Jr. Periodate oxidation of 1,2-diketones, diketones, and hydroxyketones: the use of oxygen-18 as a tracer. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr. 1593—1598 (англ.).—Механизм окисления  $H_2O_6$  (I) исследован с помощью  $O^{18}$  на примерах окисления пиллакона (II),  $CH_3C(CH_3)(OH)ONH_2$  (III), биакетила (IV) и метилпентаэнона (V). Р-ция с II и III проводилась в кислой (pH 4.5—5.0) и щел. (pH 7—11) средах:  $H_2O^{18}$  и I имели одинаковый изотопный состав. Образующийся ацетон (VI) удаляли по мере образования током воздуха в

вакууме. II окисляли при  $\sim 20^\circ$ , III при  $0^\circ$ . Выделенный VI обменивали при  $\sim 20^\circ$  с известными кол-вами  $H_2O$  и  $CO_2$ , после чего определяли изотопный состав  $CO_2$  масс-спектрометрически. Найдено, что выделенный VI содержит лишь незначительный избыток  $O^{18}$ , что вероятнее всего объяснить обменом VI со средой в процессе выделения. Результаты опытов свидетельствуют о том, что в VI сохраняется О исходного диола, т. е. что р-ция идет по схеме:  $I + II \rightarrow (A) - 2R_2C=O$ , при-



чем А образуется путем координации ионов I с диолом. Для уменьшения влияния обмена окисление IV до  $CH_3COOH$  (VII) проводили в щел. средах, так как в этих условиях обмен I и VII замедлен, а окисление идет быстрее, чем в нейтр. и кислой средах. В качестве основания использован  $(C_2H_5)_3NOH$  (VIII). Изотопный анализ показал, что за время р-ции I полностью обменивается со средой. При соотношении в смеси VIII: I = 1:1 и 2:1 образующаяся VII содержит равновесное кол-во  $O^{18}$ ; при увеличении этого соотношения кол-во  $O^{18}$  в VII уменьшается и достигает 74% от равновесной конц-ии  $O^{18}$  в смеси при 4-кратном избытке VIII. Наличие изотопного обмена не позволяет сделать однозначный вывод об источнике О, переходящего в VII, однако на основании уменьшения содержания  $O^{18}$  в VII при увеличении щелочности среды, а также на основании того, что миним. внедрение  $O^{18}$  в VII соответствует лишь 74% от равновесной конц-ии его в смеси, авторы отвергают участие ди- и моногидратов IV в процессе окисления, так как в первом случае VII не могла бы содержать меньше  $O^{18}$ , чем среда, а во втором VII могла бы содержать 75% равновесной конц-ии  $O^{18}$  только в отсутствие обмена I со средой. Учитывая обмен, VII, образующаяся по этому механизму, должна была бы содержать более  $O^{18}$ , чем найдено в опытах при высокой щелочности среды. Наиболее вероятным путем р-ции авторы считают нуклеофильную атаку ионов I на карбонильные атомы С IV. Согласно этому механизму в VII переходит 1 атом О из IV и 1 из окислителя, что согласуется с аналитическими данными. При окислении V меченой I в  $H_2O^{18}$  получают VI, почти не содержащий  $O^{18}$ , и VII, содержащая 50%  $O^{18}$  окислителя. Этот результат может быть объяснен или непосредственной атакой ионов I на карбонильный атом С V:  $CH_3COC(CH_3)_2OH + H_2O_6^* \rightarrow CH_3C(=O)O^*H + (CH_3)_2C=O$ , или образованием гидрата V, р-ция которого с окислителем происходит быстрее, чем обратный процесс дегидратации. Последнее предположение не согласуется с кинетикой р-ции, поэтому авторы отдают предпочтение первой схеме.

А. Рекашева

5Ж32. Реакции термического алкилирования. III. Миграция фенильной группы при распаде перекисей в алкилбензолах. Pines H., Heman, Pillai C. N. Thermal alkylation reactions. II. Phenyl migration during decomposition of peroxides in alkylbenzenes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2921—2925 (англ.).—В развитие предыдущей работы (см. Сообщение II, РЖХим, 1960, № 11, 42661) изучено разложение перекисей трет-бутила (I), бензоила (II) и ацетила (III) в алкилбензолах при: а) кипении, б) медленной перегонке на небольшой ректификационной колонке, в) пропускании через колонку с обратным питанием со стеклянной насадкой, работающую при нормальном или г) повышенном давлении. Среди обычных продуктов распада I в изопропилабензоле (IV) в условиях б (т-ра куба 128—135°) или г (210°, 5 ат) найдены небольшие кол-ва п-пропилабензола (V). Образование V авторы объясняют следующими стадиями об-

щего процесса [здесь и далее  $R = (CH_3)_3C$ ]:  $I + RO \cdot \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)CH_2 \cdot (A) + ROH$ ;  $I + CH_3 \cdot \rightarrow A + CH_4$ ;  $A \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_3 (B)$ ;  $B + I \rightarrow V + C_6H_5C(CH_3)_2$ . При более высоких т-рах (условия в, т-ра газовой фазы 320°) главным образом происходит рекомбинация  $CH_3$ -радикалов; превращения  $IV \rightarrow V$  не наблюдается, но отмечено образование этана и трет-бутилбензола (VI). При разложении I в VI по способу а этан не образуется, но изомеризация VI в изобутилбензол (VII) происходит в заметной степени, вероятно, по схеме:  $VI + RO \cdot \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2CH_2 \cdot (B) + ROH$ ;  $VII \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)_2 (I)$ ;  $I + VI \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)_2 + B$ . Продуктами изомеризации при распаде I в трет-амилбензоле (способ а, 24 часа) являются 2-фенил-3- (10,4 мол.%, считая на R) и 1-фенил-2-метилбутан (1,8 мол.%), что указывает на преимущественный отрыв водорода от втор-С-атома алкилбензола. Кроме того, образуется некоторое кол-во олефинов (не идентифицированы) и высококипящий остаток неустановленного состава. Среди продуктов распада II в IV обнаружен  $\alpha$ -метилстирол, но VII не найден. В аналогичных условиях р-ции II и III с VI сопровождается изомеризацией VI  $\rightarrow$  VII, но в меньшей степени, чем с I. Для взаимодействия III с VI метилирование в ядро более характерно, чем отрыв водорода из боковой цепи. Предположено, что в данном случае высококипящий остаток состоит из продуктов димеризации остатков, образующихся в результате конкурирующих р-ций отрыва водорода от VI и его метилированных в ядро производных (главным образом места и параметров метил-VI).

Ю. Сорокин  
5Ж33. Каталитическое разложение органических перекисных соединений. 3. Гетерогенное разложение  $\alpha$ -гидроперекиси кумола, катализированное сульфатом никеля. Шляпников Ю. А., Шущунов В. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1959, вып. 1, 13—17. Исследовано гетерог. разложение  $C_6H_5C(CH_3)_2OON (I)$ , катализированное тщательно обезвоженным  $Ni_2SO_4$ . Оно протекает с образованием фенола (выход 94—97%), ацетона, незначительного кол-ва  $C_6H_5C(CH_3)_2OH (II)$  и следов ацетофенона. Разложение I идет без самоускорения со значительной скоростью уже при 60—70° в  $n-C_7H_{16}$  и с гораздо меньшей скоростью в  $C_6H_6$ . Добавки фенола и ацетона заметного влияния на скорость р-ции не оказывают, а добавки II сильно замедляют ее. Показана линейная зависимость начальной скорости р-ции от конц-ии катализатора. С повышением же начальной конц-ии I, начальная скорость каталитич. разложения сначала быстро растет, затем, достигнув максимума, медленно падает.  $E(акт.)$  процесса равна 27 ккал. Сообщение 2 см. РЖХИ, 1959, № 5, 15248.

М. Леонов  
5Ж34. Каталитическое разложение органических перекисных соединений. 4. Кинетика кислотно-каталитического разложения  $\alpha$ -гидроперекиси изопропилбензола и вторичного бутилбензола в дioxане. Шущунов В. А., Шляпников Ю. А., Квасов А. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1959, вып. 1, 18—23. Разложение  $C_6H_5C(CH_3)_2OON (I)$  и  $C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)OON (II)$  конц.  $H_2SO_4$  в качестве катализатора приводит к образованию на 1 моль исходного в-ва 0,95—0,97 моля фенола и 0,93—0,95 моля ацетона в первом случае и несколько более низкое содержание фенола и  $CH_3COC_2H_5 (III)$ , во втором. Установлен первый порядок р-ции разложения I и II в dioxане как относительно гидроперекиси, так и катализатора. Первый порядок р-ции сохраняется до глубины превращения, соответствующей разложению гидроперекиси на 70—80%. Изучено влияние т-ры на скорость кислотно-каталитич. разложения I и II и вычислена  $E(акт.)$ , равная 21,0 ккал для обеих гидроперекисей. Добавки фенола и ацетона лишь незначительно влияют на скорость р-ции разложения I. Добавки фенола и III в конц-ии

до 0,1—0,5 моль/л также очень мало сказываются на скорости разложения II. Добавки  $CH_3COOH$  не влияют, а добавки воды очень сильно замедляют р-цию ( $CH_3CO_2O$  оказывает сильное ускоряющее действие).

М. Леонов  
5Ж35. Каталитическое разложение органических перекисных соединений. 5. Кинетика гетерогенного разложения  $\alpha$ -гидроперекиси кумола, катализированного ионообменной смолой КУ-2. Яблокова В. А., Шущунов В. А., Колмаков О. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1959, вып. 1, 24—28. Исследована кинетика гетерог. разложения  $C_6H_5C(CH_3)_2OON (I)$ , катализированного катионообменной смолой КУ-2. Разложение протекает с образованием ацетона и фенола выходом ~100%. При 50—60° р-ция протекает уже со значительной скоростью, зависящей от природы р-теля. В качестве р-рителей использованы ацетон, смесь с фенолом,  $n-C_8H_{18}$  и  $C_6H_5Cl$ . Во всех случаях первого порядка относительно I. Образование фенола при разложении ацетона и фенола обуславливает самоускорение процесса. Тщательное обезвоживание катализатора значительно увеличивает скорость разложения I.

М. Леонов  
5Ж36. Способность некоторых фенолов связывать свободные радикалы. Venker Peter, Hermann Radikalfängereigenschaften einiger Phenole. «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 6, 133—134 (нем.). На примере р-ции с дифенилпикрилтрихлоридом (I) исследована способность различных фенолов связывать свободные радикалы. Р-р I ( $10^{-4} M$ ) и также р-р фенолов в ацетоне смешивали в отношении 1 и определяли уменьшение экстинкции во времени при 518 мμ. Установлено, что только фенолы, содержащие не менее двух групп OH, обладают способностью быстро связывать свободные радикалы. Наличие COOH-группы особенно COOR-группы повышает активность фенола. Например, галловые к-ты обнаруживают большую активность в связывании I, чем пирогаллол. Авторы связывают на биологич. значение соединений, связывающих свободные радикалы, особенно с точки зрения защиты от излучений.

М. Щербина  
5Ж37. Органическая химия. Day Allan B., Joullie Madeleine M. Organic Chemistry, Princeton, N. J.; London, D. Van Nostrand Co. 1960, 834 pp., ill., 71 sh. 6 d. (англ.)

См. также: Строение органич. соединений 5Ж387. Реакционная способность 5Ж387. Механизм кинетика р-ции см. раздел Кинетика и реферативная химия 5Ж376, 5Ж378, 5Ж323, 5Ж324, 5Ж321, 5Ж306

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редаторы М. А. Атабеков, В. М. Есильев, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загорский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Г. П. Кривин, Л. А. Хейфиц

5Ж38. Анализ и синтез. Campbell A. D. Analysis and synthesis «J. N. Z. Inst. Chem.», 1960, 24, № 1, 1—10 (англ.). Изложение лекции, прочитанной в Институте химии в Дунедии (Новая Зеландия) в августе 1959 г. Обзор работ автора в области изопиестич. метода определения мол. весов, модификации метода Цейзеля определения  $CH_3O$ -групп, в области синтеза полициклич. ароматич. углеводородов.

5Ж39. Синтез некоторых дихлорпроизводных дигана-2,6. Клебанский А. Л., Восник В. Ф. «Общ. химия», 1960, 30, № 5, 1428—1431. Впервые синтезированы 2,7-(I) и 2,6-дихлороктадиены-2,6 (II), являющиеся модельными структурами полимеров:



спирта (III) с сочетанием звеньев в положении 1,4—4,1 и 1,4—1,4. К р-ру 420 г NaI в 1 л  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  за 4 часа добавляют 350 г 1,3-дихлорбутена-2 при 50°, перемешивают 3 часа, фильтрат упаривают, остаток промывают 10%-ным р-ром гипосульфита, водой, получают 1-мет-3-хлорбутен-2 (IV), выход 50%, т. кип. 70°/18 мм. IV также получен из III и HJ-газа. Эфирный р-р 26 г IV прибавляют к суспензии 2 г Mg в эфире, кипятят 4 часа, разлагают 10%-ным р-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , эфирный р-р промывают водой, получают I, т. кип. 78°/10 мм,  $d_4^{20}$  1,4830,  $d_4^{20}$  1,0566. 10 г свежеперегнанного 2,6,8-трихлорктадена-2,6 гидрируют над 4,8 г скелетного Ni в присутствии 4 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 20 мл воды и 20 мл спирта, выделяют II, выход 25%, т. кип. 73°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4880,  $d_4^{20}$  1,0108. Строение I и II доказано ИК-спектрами и хим. методами.

**5Ж40.** Синтез и физические свойства нормальных высших спиртов. I. Синтез нормальных высших первичных спиртов с нечетным числом углеродных атомов от ундеканоло до пентакозаноло. Watanabe Akira. Synthesis and physical properties of normal higher alcohols. I. Synthesis of normal higher primary alcohols of odd carbon numbers from undecanol to pentaacosanol. (Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, 32, № 12, 1295—1298 (англ.).) Синтезированы высшие спирты от ундеканоло до пентакозаноло следующими тремя методами. К суспензии  $\text{RCOOAg}$  ( $\text{R} = \text{C}_{21}\text{H}_{43}$ ) в  $\text{CCl}_4$  добавляют р-р  $\text{Br}_2$  в сухом  $\text{CCl}_4$ , кипятят, из фильтрата выделяют 63%  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{Br}$ , т. пл. 44,5—45° (из сл.). Последний нагревают 3 часа с 2,3 г  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  (150°), экстрагируют горячим  $\text{C}_6\text{H}_6$ , упаривают, остаток кипятят 3 часа с 30%-ным КОН, получают  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{OH}$ , выход 40%, т. пл. 65—69° (из сл. и  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Аналогично получают  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{OH}$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{OH}$ ,  $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{OH}$ . По 2-му методу к р-ру 18 г 1-диазоноадеканола-2 в  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляют за 4 часа суспензию  $\text{Ag}_2\text{O}$  (свежеприготовленную) в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (60—65°), р-ритель частично отгоняют, получают 95%  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$ , т. пл. 42—43° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), составлением которого  $\text{LiAlH}_4$  получают 90%  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ , т. пл. 62—62,5°. По 3-му методу кипятят 3 час. 33 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$  с р-ром 48 г  $\text{NaOH}$  ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$  в абс. спирте, получают  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , выход 63%, т. кип. 150—151°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4360. Из 11,3 г последнего получают Na-производное, действуют на него  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ON}$ , кипятят 1 час с 9 г  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COCl}$ , перегоняют в вакууме, получают в-во, р-р 25 г которого в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  гидрируют 10 час. над Pd/C (0,5 г) и Pd/SrCO<sub>3</sub> (0,5 г), кипятят 30 мин., получают 23%  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ , т. пл. 93,5—94° (из ацетона). Смесь 2,5 г последнего и 2,5 мл  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  добавляют к р-ру 2,5 г КОН в 30 мл диэтиленгликоля, нагревают 1 час (165°), отгоняют воду, остаток нагревают 6 час. (200°), вытравляют в воду, подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получают 2,2 г  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{COOH}$ , т. пл. 78,5° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), восстановлением эфира которой  $\text{LiAlH}_4$  получают  $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{OH}$ , т. пл. 72,5°. Аналогично получают  $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{OH}$ , т. пл. 77,5° (из лигн.).

**5Ж41.** Гидрирование метилэтилэтилкарбинола в различных растворителях. Сокольская А. М., Филиппова Е. П. «Уч. зап. Казахск. ун-та», 1958, 44, 36—39. —Скорость гидрирования метилэтилэтилкарбинола на окиси Pt при 40° зависит от природы р-рителя и изменяется в последовательности: абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{абс. CH}_3\text{OH} > \text{лед. CH}_3\text{COOH} > 96\%$ -ный  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > 50\%$ -ный  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > 25\%$ -ный  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

**5Ж42.** Взаимодействие 2,2,3,3-тетраметилпентанол-4 с литийорганическими. Петров А. Д., Гао Чин-и, Семенкин В. М. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 2, 363—369. —2,2,3,3-тетраметилпентанол-4 (I) с  $\text{RLi}$  (II) (где R — алкил, а R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , R =  $\text{C}_3\text{H}_7$ , R =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , R =  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , R = *изо*- $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) образует  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{ONR}$  (III) с выходом 10—20%; с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  превращается в енольную форму на 99,5%; дегид-

ратация полученных спиртов при 130—140° над  $\text{CuSO}_4$  в большинстве случаев проходит с изомеризацией, заключающейся в перемещении одного метильного радикала с сохранением двух рядом стоящих четвертичных атомов углерода. С целью получения I синтезирован гексаметилацетон (IV): к *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (6 атома Li и 3 моля *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ) прибавляют 1,5 моля метилформата за 3 часа при —40°, перемешивают 2 часа, получают 70,5% ди-*трет*-бутилкарбинола (V), т. кип. 165—167°, т. кип. 51—52°, 4,4% приметилуксусного альдегида, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 203—204°. К 128 г V по каплям прибавляют 250 г конц.  $\text{HNO}_3$ , получают 96% IV, т. кип. 150—153°/752 мм,  $n_D^{20}$  1,4192,  $d_4^{20}$  0,8269. Смесь 67,5 г IV и 2 л конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  через 10 час. (~20°) разлагают льдом, эфиром извлекают 62% I, т. кип. 166—169°/756 мм, т. пл. 58,5—59° (из *n*-гексана), ДНФГ, т. пл. 187—188°, и 21% 2-метилбутанол-3,  $n_D^{20}$  1,3886,  $d_4^{20}$  0,8028, ДНФГ, т. пл. 120—121°. Взаимодействием I с 3—4-кратным избытком  $\text{Na}$  при 0—10° (4 часа) и  $\text{Pd}$  при —40° получают III (перечислены III, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): а, 106—108/58, 1,4611, 0,8778; б, 153—154/85, 1,4608, 0,8772; в, 124—126/15, 1,4616, 0,8763; г, 130—132/18, 1,4644, 0,8751; д, 229—231/755, 1,4667, 0,8886. Дегидратацией 40,5 г  $\text{H}_2\text{O}$  получают 32,7 г 2,2,3,3-пентаметилпентан-4, т. кип. 110—113,5°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,4523—1,4528,  $d_4^{20}$  0,8039, озонирование которого дает  $\alpha,\beta,\beta$ -тетраметилмасляную к-ту (VI), т. пл. 194—195° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), метилэтилкетон (ДНФГ, т. пл. 110—114°) и формальдегид (VII). Дегидратацией 19 г  $\text{H}_2\text{O}$  получают олефин, г. кип. 110—112°/27 мм,  $n_D^{20}$  1,4534—1,4539,  $d_4^{20}$  0,8056, озонирование которого дает VII, пропионовую к-ту, 0,9 г метилпропилкетона (т. кип. 90—120°,  $n_D^{20}$  1,4015, ДНФГ, т. пл. 142—143°) и 2,1 г VI. При дегидратации 4 г  $\text{H}_2\text{O}$  получают 2,8 г олефина  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ , т. кип. 197°/749 мм,  $n_D^{20}$  1,4519,  $d_4^{20}$  0,8160.

**5Ж43.** Выделение и идентификация алкоксиглицеринов. Hallgren Bo, Larsson Sam Olof Separation and identification of alkoxyglycerols. «Acta chem. scand.», 1959, 13, № 10, 2147—2148 (англ.). —Алкоксиглицерины (АГ), составляющие значительную долю негидролизующейся части жира некоторых морских рыб, выделялись хроматографией на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После удаления углеводородов (петр. эфиром) и холестерина ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) АГ вымывают  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащим 10%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , далее обработкой диазометаном и  $\text{BF}_3$  превращают АГ в диметилловые эфиры (ДЭ), которые отделяют от монометилловых эфиров и непероагированных АГ хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ДЭ вымывают петр. эфиром, содержащим 25% эфира, и подвергают изучению методом газо-жидкостной хроматографии и масс-спектроscopic. исследованию. Установлено, что глицеролы жирных морских рыб содержат насыщ. спирты  $\text{C}_{14}$ — $\text{C}_{18}$ , спирты  $\text{C}_{16}$ , 18, 20, 22 с одной двойной связью и спирты  $\text{C}_{18}$  с двумя двойными связями. Содержание АГ с  $\text{C}_{18}$  составляет 53,6—53,8%,  $\text{C}_{16}$ —19,5—23,8%. Остальные АГ присутствуют в меньших кол-вах. Приведены данные о зависимости логарифмов удерживаемых объемов ДЭ от числа атомов С в цепочке спирта. Окисление 1,2-диметокси-3-гексадеценоксирипана  $\text{CrO}_3$  дало гексановую к-ту, что указывает на положение двойной связи между 9 и 10 атомами С.

**5Ж44.** Реакции галогонметаллалкоголятов. VIII. Реглирование магнийорганических реакций. Ланкин Н. Н., Рыбакова М. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2674—2677. —Действием на 1- $\text{C}(\text{R})'(\text{CH}_3)\text{OMgBr}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{R}$  (I) эквивалентным кол-вом  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  (II) или  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (III) синтезированы 1- $\text{C}(\text{R})'=\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{R}$  (IV). Исходные 1- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{R}$  (V) получают р-цией 1- $\text{MgBr}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{R}$  (VI) с ацетоном (молярное отношение 1:1,5) в среде эфир- $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1) [указаны R, выход в %, т. пл. в °C (из петр. эф.)]: Н, 90, 80; 2- $\text{CH}_3\text{O}$ , 65, 93,5; 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , 81, 84; 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 96, 94,5;

4-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 95, 112. К эфирному р-ру I (R' = CH<sub>3</sub>), полученному взаимодействием эфирного р-ра C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr с V в избытке эфира, прибавляют эквивалентное кол-во II в эфире, нагревают 3 часа и разлагают 10%-ной CH<sub>3</sub>COOH, дистилляцией выделяют IV (R' = CH<sub>3</sub>) [приведены R, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub>, d<sub>4</sub> (г-ра)]: H, 78, 118—120/5, 1,6020, 1,0190 (18); 2-CH<sub>3</sub>O, 51, 128—130/6, 1,6050, 1,0680 (27); 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 62, 133—140/6, 1,5717, 1,0458 (20); 4-CH<sub>3</sub>O, 81, 132—134/6, 1,6120, 1,0980 (25); 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 85, 142—144/6, 1,5945, 1,0630 (20). Смесь VI и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COSCH<sub>3</sub> (по 0,1 моля) в эфире нагревают 1 час, прибавляют р-р 0,1 моля II или III в эфире (1:1), нагревают еще 2 часа и обрабатывают обычным образом, получают IV (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или CH<sub>3</sub>OH)]: H, 65, 60; 2-CH<sub>3</sub>O, 62, 71; 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 60, 58; 4-CH<sub>3</sub>O, 62, 59,5; 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 70, 85. Сообщение VII см. РЖХим, 1960, № 24, 96401.

О. Нефедов  
5Ж45. Реакция галоидметаллалкоголятов. IX. Взаимодействие сложных эфиров кетонокислот с галоид-магнийалкоголятами. Лапкин И. И., Караванов Н. А. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2677—2680. — Изучено восстановление RC(O)COOR' (I) в RCH(OH)COOR' (II) кипячением I с RCH<sub>2</sub>OMgX (III) в эфире или толуоле с последующим гидролизом смеси. Строение II доказано омылением 10%-ной спирт. КОН в RCH(OH)COOH. К эфирному р-ру 0,2 моля III (из R'CH<sub>2</sub>OH и R''MgX в избытке эфира) прибавляют 0,1 моля I в эфире (1:2), кипятят 3 часа (в случае R = алкил эфир перед кипячением заменяют на толуол) и гидролизуют 10%-ной CH<sub>3</sub>COOH, получают II (указаны R, R', т. кип. исходного I в °C/мм, выход II в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, 254/760, 92—97, 115/5, —; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 117/3, 96, 120/3, —; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, 164—165/10, 92, —, 52—53; 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 153—154/6, 97, —, 42; (n<sup>18</sup>D 1,5043, d<sub>4</sub><sup>18</sup> 1,0302); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, 105/18, 91, 203/750, —; n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 123/5, 93, 123—124/5, —. В указанных выше условиях сложные эфиры β-кетокислот лишь енолизуются, а эфиры γ-кетокислот не изменяются.

О. Нефедов  
5Ж46. Изучение реакций α-галоидированных эфиров. II. Реакция присоединения хлорметиловых эфиров к хлористым этиленам. Balog Antal, Bindacz Lajos. Contribuții la studiul reacției eterilor α-halogenati. II. Adăția eterilor clorometilici la etilene clorurate. «Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chem.», 1958, 3, № 4, 165—173 (рум.; рез. русск., франц.). — При р-ции ROCH<sub>2</sub>Cl (I) (R = CH<sub>3</sub>) (Ia) с CHCl=CHCl (II), CHCl=CCl<sub>2</sub> (III) или CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> (IV) в присутствии безвод. AlCl<sub>3</sub> получают соответственно CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CHCl-CHCl<sub>2</sub> (V), CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CHClCCl<sub>2</sub> (VI) или CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (VII). В аналогичных условиях из I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Ib) и III образуется C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CHClCCl<sub>2</sub> (VIII). Под действием Zn в лед. CH<sub>3</sub>COOH V—VIII дехлорируют в CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CHCl (IX), CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CCl<sub>2</sub> (X), CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CCl=CCl<sub>2</sub> (XI) или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CCl<sub>2</sub> (XII) соответственно. При действии КОН V или VI дегидрохлорируются до X и XI. В нагретую смесь этиленового компонента и AlCl<sub>3</sub> прибавляют хлорированный эфир, нагревают, выливают на лед, из органич. слоя выделяют продукт присоединения (ПП) (приводятся исходные в-ва, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в час., ПП, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub>, d<sub>4</sub>): 0,6 моля Ia, 2 моля II и 0,12 моля AlCl<sub>3</sub> (слабое кипение) 8—10 час., V, 41,5, 69—70/13, 1,4690 (22,5°), 1,3404 (22,5°); 0,25 моля Ia, 1 моль III и 0,05 моля AlCl<sub>3</sub>, 55—65, 6—8, VI, 60, 77—77,8/14, 1,4844 (22°). 1,4534 (22°). 0,3 моля Ia, 0,66 моля IV и 0,33 моля AlCl<sub>3</sub>, 35—42, 24, VII, 10,5, 100—101,5/14, 1,5069 (21°), 1,579 (21°); 0,65 моля Ib, 2 моля III и 0,65 моля AlCl<sub>3</sub>, 35, 24, VIII, 25, 88,3—89,3/15,5, 1,4784 (22°), 1,385 (22°). К взвеси Zn в лед. CH<sub>3</sub>COOH прибавляют ПП, по окончании экзотермич. р-ции кипятят 2—3 часа, перегоняют с паром, из ди-

стиллята эфиром извлекают дехлорированное соединение (ДС) (приводятся исходный ПП, кол-во Zn в кол-во лед. CH<sub>3</sub>COOH в мм, ДС, выход в %, т. кип. в °C, n<sub>D</sub>, d<sub>4</sub>): 31 г V, 60, 150, IX, 65—70, 107—110, 1,432 (22°), 1,039 (22°); 14,8 г VI, 18,3, 45, X, 75, 131,5—132, 1,4560 (22°), 1,215 (22°); 3,5 г VII, 3,7, 10, XI, 71, 32,5—33 (при 4 мм), 1,4865 (21°), 1,384 (21°); 10,8 г VIII, 10, 28, XII, 70—75, 149,5—150,3, 1,4536 (22°), 1,156 (22°). 1 моль ПП прибавляют по каплям к конц. р-ру 1,2 моля КОН в CH<sub>3</sub>OH, оставляют на 20—24 часа, разбавляют водой, из органич. слоя выделяют дегидрохлорированное в-во (ДГХ) (приводятся ПП, кол-во КОН в кол-во CH<sub>3</sub>OH в мм, ДГХ, выход в %): 16 г V, 6,1, X, 50; 20,3 г VI, 6,1, 25, XI, 80. Сообщение I см. РЖХим 1959, № 5, 15262.

В. Скороходов  
5Ж47. Удобный метод расщепления диэтилового эфира. Taylor Moddie D., Grant Louis R. Convenient method for splitting diethyl ether, J. Org. Chem., 1960, 25, № 4, 678 (англ.). — Найден удобный метод расщепления C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I) на C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH взаимодействием I с безвод. HJ (II) при ~20°, вместо кипячения последних с водн. II. I. Протокол:

5Ж48. Синтезы некоторых α-окисей ацетиленов. Илометс Т. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 1, 1194—1195. — Описан синтез 2-метил-1,2-оксидоэтилена (I) и 2,7-диметил-1,2-оксидоэтилена-3 (II) соответственно из 1-бром-2-метилоксии-3-ола-2 (III) и 1-хлор-2,7-диметилоксии-3-ола-2 (IV). К гексиметилбромиду (из 24 г Mg, 110 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br и гексина-1) за ~1 час прибавляют CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>Br, перемешивают несколько часов (~20°), через 3 суток разлагают 30%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир извлекают III, выход 46%, т. кип. 109—110/10 мм, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2497, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4911. Аналогично из 48 г 5-метилгексина-1, 55 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 12 г Mg и 46 г CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>Br (смесь разлагают через 4 суток) синтезируют IV, т. кип. 105—107/10 мм, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9856, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4672. К 100 г III в 300 мл абс. эфира постепенно прибавляют 170 г КОН (охлаждение), из фильтрата выделяют I, выход 86%, т. кип. 67—68°/10 мм, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8907, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4492; аналогично из 64 г IV получают II, выход 70,5%, т. кип. 75—76°/9 мм, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8732, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4481.

Е. Каруэзин  
5Ж49. Окисление диэтилового эфира этиленди-малоновой кислоты до окиси щелочной перекиси в водн. р-ра. Payne George B. Epoxidation of diethyl ethylenedimaleonate by alkaline hydrogen peroxide. J. Organ. Chem., 1959, 24, № 12, 2048—2049 (англ.). — Окисление диэтилэтиленди-малоната (I) по ранее описанной методике окисления α,β-ненасыщ. карбонильных соединений (см. РЖХим, 1959, № 11, 38528; 1960, № 1, 34715) дает этил-2-карбокси-2,3-эпоксидбутират (II) с выходом 82%. Гидролиз II идет с поглощением 2 молей H<sub>2</sub> с образованием диэтилэтилди-малоната (III). Эпоксигруппа II не титруется обычным способом, присутствие доказано р-цией II с горячим подкисленным спиртом, при которой образуется этил-2-карбокси-2-оксипропан-3-эпоксибутират (IV). При окислении диэтилэтиленди-малоната щел. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выход продукта окисления 23% (3 часа при 45—50° и pH 8—9), обусловлено стeric. затруднениями образования промежуточного карбаниона. К 400 мл CH<sub>3</sub>OH 0,656 моля I и 0,72 моля 50%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> прибавляют 1 л NaOH при 35—40° так, чтобы pH был 8,5—9,0, через 2 часа после прибавления 81 мл NaOH и pH 9—10 смесь разбавляют 1 л воды, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, остаток после отгонки р-рителя перегоняют на колонке с стеклянными спиральками, получают II, выход 82%, т. кип. 80—81°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4294. Гидрируют 0,57 моля II в 50 мл спирта в присутствии скелетонизатора Ni (6 час., 100° и 60—20 ат), фильтрат перегоняют на маленькой спиральной колонке, получают III, выход 77%, т. кип. 58—59°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4147. Омылением III получают 83% этилмалоновой к-ты, т. пл. 112—113° (из бал.). Р-р 0,08 моля II в 100 мл спирта, содержащий 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают 12 час., по охла-

ные соединения Zn в  
 %, т. жидк.  
 -110, 1,4328  
 131,5—133  
 I, 71, 32,5—  
 е VIII, 40,8  
 1,156 (22)  
 -р-ру 1,2 м  
 а, разбав-  
 гидрохлор-  
 КОН в  
 е V, 6,1, 4,  
 сем. РКЖЖ  
 Скоромуд-  
 диэтиловом  
 is R. Con  
 «J. Organi-  
 ции удобной  
 J и  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 ~ 20%, нм  
 Протопопи-  
 тельное  
 60, 30, № 4  
 -идоктан-1-  
 оответств-  
 1-хлор-2-  
 -нйбромид  
 ~ 1 час в  
 только час  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 48%  
 -110°/10 мм  
 $\text{C}_3$  5-метил-  
 $\text{SO}_2\text{Cl}$  (и  
 зируют IV  
 1672, К 100  
 -вляют 10  
 ют I, выш-  
 1,4492; выш-  
 3,5%, т. жидк.  
 с. Караузо-  
 этилдиамин  
 окисью вод-  
 diethyl eth-  
 oxide, (и  
 (англ.).) —Оле-  
 ные описан-  
 арбонильны  
 8; 1960, № 1  
 Бутират (II)  
 поглощения  
 ционата (III)  
 способом,  
 ном подкиса-  
 ил-2-карбо-  
 нислени ди-  
 ный род про-  
 (N 8—9), э-  
 зования из-  
 0,0 м.л.  $\text{CH}_2\text{O}$   
 абзаляют I  
 5—9, 0—  
 pH 9, 9—  
 $\text{CHCl}_3$ , осе-  
 на колон-  
 т II, выш-  
 Гидриру-  
 скелетной  
 ергоният и  
 т III, выш-  
 нлением II  
 пл. 112—113  
 рта, содер-  
 по охлажд-

ни обрабатывают 10 мл воды и 10 г  $\text{CaCO}_3$ , фильтрат упаривают и экстрагируют теплым эфиром, разгонкой получают 14,9 г продукта с т. кип.  $85-87^\circ/0,3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4323, анализ которого соответствует IV или его изомеру — этил-2-карбоксил-2-этоксис-3-оксибутирату.

Б. Руденко

5К50. К вопросу о взаимодействии ацетиленовых оксидов с аминами. Взаимодействие гексин-3-оксида-1,2 с метилламином. Альбицкая В. М., Бляхман Е. М., Стр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1959, вып. 58, 51—54.—Получены окиси алкилвинилацетиле-

на  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (I) ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ ) и исследована р-ция I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) с  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . В 1,5 л жидкого  $\text{NH}_3$  вносят 0,6 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 2 г Na, в смесь 45 мин. пропускают воздух и прибавляют 50 г Na, затем пропускают  $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$  (II) (избыток 25%) и добавляют RBr. По окончании р-ции полученный  $\text{RC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$  (III) отгоняют. Приводятся R и выход III в %, считая на II:  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 50;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 85–90. 45 г III ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) взбалтывают 30–40 мин. с холодным 10%-ным р-ром  $\text{CH}_3\text{CONHBr}$ , подкисленного 5%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из полученного масла перегонкой в вакууме выделяют бромидири III ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) (IV) ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ), выход 35%. IV ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ) перегоняется при 60–70°/5 мм, частично полимеризуется. Перегонкой IV с конц. KOH получают I. Выход I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) (V) 40%. I ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ), т. кип. 79–80° C/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4651,  $d_4^{20}$  0,9179. К 5-кратному избытку 33%-ного водн. р-ра  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  при охлаждении прибавляют V, через 3 суток  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  отгоняют и высаливают поташом  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCHONCH}_2\text{NHCH}_3$ , т. пл. 67° (из петр. эфира), после перегонки в вакууме (физролат, т. пл. 111° (разл.). М. Рожкова

М. Рожкова

3531. Простой синтез альдегидов с четвертичным  $\alpha$ -углеродным атомом. Opitz G., Mildnerberger H. Einfache Synthese von Aldehyden mit quartärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 5, 169 (нем.).—Показано, что альдегиды с третичным  $\alpha$ -C-атомом, такие как изомасляный альдегид (I), 2-этил-бутаналь (II) и 2-этилгексаналь (III), превращенные количественно в пириролидинамины, алкилируются в  $\alpha$ -положение алкилбромидом аллильного типа. Алкилирование ведут при непродолжительном нагревании в ацетонитриле. После гидролиза в холодной воде выделяют перегонкой триацет, уксусные альдегиды. Альдегиды, получаемые с бромистыми (IV) и хлористыми аллилом (V), легко гидрируются, что делает легко доступными насыщ. альдегиды с четвертичным  $\alpha$ -C-атомом. Алкильные остатки с функциональными группами вводят через  $\alpha$ -бромкарбонильные или другие соединения с реакционноспособными атомами галогена. Из пириролидиновос I—III и IV, V или пропальбромиды получают  $RR'R''CSHO$  (VI) (указаны  $R, R', R''$ , выход в %, т. кип. в  $^{\circ}C$ ):  $CH_3, CH_3, CH_3=CHCH_2$ , 51, 120—122;  $CH_3, CH_3, CH_2CH=CHCH_2$ , 55, 141—144; (далее указаны т. кип. в  $^{\circ}C/10$  мм):  $CH_3, CH_3, C_2H_5$ , 19, 98—101;  $C_2H_5, C_2H_5, CH_2=CHCH_2$ , 78, 55—56;  $C_2H_5, C_2H_5, CH_2CH=CHCH_2$ , 56, 68—69;  $C_2H_5, C_2H_5, CH_2CH_2CH_2$ , 31, 124—126;  $C_2H_5, C_2H_5, CH_2=CHCH_2$ , 75, 83—85;  $C_2H_5, C_2H_5, CH_2CH=CHCH_2$ , 66, 95—96;  $C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5CH_2$ , 25, 149—150. Гидрированием непредельных альдегидов над скелетным Ni в спирте получают VI (указаны  $R, R', R''$ , выход в %, т. кип. в  $^{\circ}C$ ):  $CH_3, CH_3, C_2H_7$ , 81, 114—116;  $CH_3, CH_3, C_2H_5$ , 84, 147—148 (далее указаны т. кип. в  $^{\circ}C/10$  мм):  $C_2H_5, C_2H_5, C_2H_7$ , 80, 55—57;  $C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5$ , 92, 71—72;  $C_2H_5, C_2H_7, C_2H_5$ , 81, 88—85;  $C_2H_5, C_2H_5, C_2H_9$ , 90, 97—99. Б. Руденко

радикалы жирных кислот. Тютюнников В. Н., Новикова И. И. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 2, 218—221. — При действии 0,2 н. р-ра  $J_2$  в абс.  $CH_3OH$  (К) (~20, 72 часа, в темноте) на жирные к-ты (ЖК) оливкового масла или на их метиловые эфиры образуются продукты, содержащие по месту двойной связи

зи группировку  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)-$ . Этерификации ЖК в этих условиях не происходит. Если вести р-цию в I, содержащем 5% воды, ЖК полностью переходит в метиловые эфиры. Одновременно по месту двойных связей возникают группировки  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)-$  и одна  $\text{CH}_3\text{O}$ -группа входит в  $\alpha$ -положение к карбоксилу, что показано на примере оленовой к-ты. При действии  $\text{J}_2$  во влажном I на  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$  образуется  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$ . Ф. Величко

52Ж53. Получение метиловых эфиров карбоновых кислот. Radin Norman S., Hajra Amiya K.

Akahori Yukio. Preparation of methyl esters. (J. Lipid Res., 1960, 1, № 3, 250—251 (англ.).) — Предложен метод получения метиловых эфиров (МЭ) карбоновых к-т с применением в качестве метилирующего средства 2,2-диметоксипропана (I). Стояние 1 час смеси 1 г стеариновой к-ты (II), 2 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0,2 мл конц.  $\text{HCl}$  и 5 мл I приводит к колич. выходу МЭ. МЭ выделяются испарением р-рителей в вакууме с небольшой добавкой толуола (III) для предотвращения разбрызгивания смеси. Для полного удаления III добавляют петр. эфир. Колич. выход при р-ции установлен хроматографированием смеси на флоризиле, полностью адсорбирующего исходную к-ту, в титровании. Проведение р-ции при нагревании приводит к побочному образованию в-ва, вероятно, являющегося полимером I. Р-ция протекает успешно с  $\alpha$ -оксистерариновой и другими алифатич. к-тами с длинными цепями в кол-ве от 15 мг до 50 г. В случае их слабей растворимости добавляют III. А. Семеновский

А. Семеновский

**57K54.** Анодный синтез жирных кислот. У. Синтез эфиров 3,3-диметилацетариановой кислоты. Kimura Koiti, Takahashi Mitsuo, Tanaka Akira. «Якугаку засси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 11, 1445—1449 (японск.; рез. англ.). — В продолжение прошлой работы (сообщение IV, реф. 57K394) синтезированы эфиры 3,3-диметилацетариановой к-ты (I). Нищие эфиры I обладают приятным запахом, который ослабевает по мере увеличения мол. веса эфира, т-ры кипения и *n*D эфиров повышаются с увеличением мол. веса; эфиры с разветвленными цепями не подчиняются этому правилу. Полученные эфиры и разветвленные 3,3-диметиловые к-ты C<sub>7</sub>—C<sub>23</sub> испытаны на противотуберкулезную активность в разведении 320 000 на средах Дюбуа против бацилл человеческого туберкулеза (штаммы H<sub>37</sub>RV и B<sub>15</sub>) — активные обнаружили к-ты от C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub> (3,3-диметилпентадекановая к-та), однако на средах Кирхвеера все соединения оказались неактивными. Щел. р-р 280 г димедона (КОН) добавляют в 4 кг 13%-ного NaClO при т-ре не выше 15°, на другой день добавляют Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, подкисляют конц. HCl по конго, упаривают в вакууме, растирают с эфиром, получают 320 г 3,3-диметилглутаровой к-ты, т. пл. 96—97°; 260 г к-ты кипятят 7 час. с 500 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, получают 185 г ангидрида, т. пл. 125°. 100 г ангидрида и 90 мл абс. CH<sub>3</sub>OH кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, эфиром извлекают кислый метиловый эфир glutaric acid к-ты (II), выход 97,9%, т. кип. 125—127°/7 мм, 58 г II в 120 г CH<sub>3</sub>COOH + 250 мл CH<sub>3</sub>OH подвергают электролизу 11 час [при 4,6 А, pH 3,2 (после добавки 1,3 г Na) с Pt-электродом], разгонкой нейтр. части выделяют 19 г метилового эфира I, т. кип. 150—160°/753 мм (основное кол-во отгоняют при 153°), 3,5 г диметилового эфира 3,3,6,6-тетрамethyl-suberonic acid к-ты (III), т. кип. 121—130°/6 мм (основное кол-во отгоняют при 127°/6 мм). Омыление метилового эфира I 10%-ным спирт. КОН дало 9,4 г I, т. кип. 192—202°/757 мм. Электролиз 63 г кислото метилового эфира 3,3-диметилглутаровой к-ты (pH 3,2, 40—46°, 65 в, 3 А, 21 час.) дал 20,2 г этилового эфира I, т. кип. 156—172°/767 мм (основное кол-во при 166—167°), после омыления которого получена I, выход 25,6%, 1,5 г I, 20 мл н-пропанола и 0,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кипятят 3,5 часа, разгонкой выделяют пропилыдов



эфир I, выход 68,4%, т. кип. 180—181°,  $n_D^{20}$  1,4192; так же получены эфиры I (здесь и далее даны эфир, выход в %, т. кип. в °C,  $n_D^{20}$ ): этиловый, 54,9, 172—173, 1,4140; изопропиловый, 56,5, 162—163,1, 1,4145; бутиловый, 55,6, 196—197, 1,4215. 1 г Ag-соли I и 1,3 г додецилоксида в  $C_6H_6$  кипятят 2 часа, фильтруют, разгонкой выделяют додециловый эфир I, выход 91,7%, т. кип. 163—165°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4410, так же получены эфиры I: амиловый, 71,4, 208, 1,4269; гексиловый, 71,4, 95—96/5, 1,4299; октиловый, 123—127/11, 1,4356; дециловый, 54,5, 140—145/5, 1,4385; тетрадециловый, 93,8, 175—176/8, 1,4439; гексадециловый, 92,9, 158—160,5/1, 1,4480; октадециловый, 62,1, 245/6, 1,4491. Омылением III получают 3,3,6,6-тетраметилсубероновую к-ту, т. пл. 165° (испр.; из ацетона или сл.), из к-ты с  $SOCl_2$  получен дихлорангидрид, т. кип. 150—152°/8 мм,  $n_D^{18D}$  1,4762, двамад, т. пл. 156—157° (из сл.). Совместный электролиз 11,5 час. этилового эфира I (9,4 г) и изовалериановой к-ты (11 г) в смеси спирта (35 мл) и воды (2 мл) при pH 3,8 (добавка 100 мг Na), при 0,4—0,8 А дал этиловый эфир 3,3-диметилизооктановой к-ты, т. кип. 202—204°, омыление привело к к-те, выход 32,6%, т. кип. 208—211°, т. пл. 25°. Л. Яновская

**5Ж55.** Взаимодействие первичных и вторичных галогенных алкилов с натриймалоновым эфиром. Богатский А. В., Степанова О. С. «Ж. Всес. хим. о-ва», 1960, 5, № 2, 230. Первичный  $RBr$  ( $R = C_4H_9$ ) (I) в р-ции с Na-малоновым эфиром (II) в среде  $C_2H_5OH$  более активен, чем вторичные  $RBr$  (III, а  $R = C_4H_9$ , б  $R = C_3H_7$ ). Подобная реакционная способность согласуется с механизмом нуклеофильного замещения  $S_N 2$ . К р-ру 0,2 моля II в абс. спирте добавляли 0,2 моля I и 0,2 моля IIIа (или IIIб). Выделили непрореагировавший III и бутилмалоновый эфир (IV), т. кип. 89—90°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4245,  $d_4^{20}$  0,9822. Омылением IV получена бутилмалоновая к-та, т. пл. 101,5°. М. Р.

**5Ж56.** Исследование в области оксидосоединений. Свойства  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -тетраалкилзамещенных простых глицидных эфиров. Осипенко И. Ф., Пансевич-Кольда В. И. «Сб. научн. работ. Ин-т физ.-орг. химии АН БССР», 1959, вып. 7, 78—88. —Изучено взаимодействие замещ. глицидных эфиров  $RCH_2C(CH_3)(OCH_2R')$ —

$CHC(CH_3)_2O$  (I) с  $CH_3OH$ ,  $RMgX$  (II) ( $R = C_6H_5$  или низший алкил,  $X = Br$  или  $I$ ), пиперидином (III) и  $(C_2H_5)_2N$  (IV). Исходные I получают описанным ранее (РЖХим, 1958, № 24, 81506) способом (указаны здесь и далее  $R, R'$ , т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $n-C_3H_7$ , H (Ia), 70—71/2, 1,4307, 0,8872; H, винил (Ib), 49—50/2,

1,4352, 0,9052; H,  $OSCH_2CH$  (Iв), 82,5/2, 1,4452, 1,0500;  $n-C_3H_7$ ,  $CH_3$ , 79,5—80/5, 1,4307, 0,8880;  $CH_3$ ,  $CH_2Cl$  (Iг), 88—89/4, 1,4490, 1,0197. К 10 г Ia прибавляют 45 мл абс.  $CH_3OH$  с 0,1 мл конц.  $H_2SO_4$  (т-ра повышается до 36,5°), выдерживают ~12 час., после обычной обработки выделяют  $RCH_2C(CH_3)(OCH_2R')CH(OH)C(CH_3)_2OSCH_3$  (V) ( $R = n-C_3H_7$ ,  $R' = H$ ), выход 66,1%, т. кип. 99—99,5°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4485,  $d_4^{20}$  0,9332. Аналогично из Iб получают 47,7% V ( $R = H$ ,  $R' = \text{винил}$ ), т. кип. 86—87°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4517,  $d_4^{20}$  0,9492. В присутствии  $CH_3ONa$  Ia и Iб с  $CH_3OH$  (100°, 6 час.) не реагируют. Смесь 7 г Iв, 11,3 г  $CH_3OH$  и  $CH_3ONa$  (из 0,15 г Na) нагревают в ампуле 5 час. при 90°, получают I ( $R = H$ ,  $R' = CH_3OSCH_2CH(OH)$ ) (Id), т. кип. 116—116,5°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4617,  $d_4^{20}$  1,0500. Р-ция I с II (выдержка 1,5—12 час. при ~20° или 3 часа при 85—100°) приводит, вероятно, к эфироспиртам  $RCH_2C(CH_3)(OCH_2R')CH(OH)CH(CH_3)_2$ :  $n-C_3H_7$ ,  $CH_3$ , 79—79,5/1 или 84,5/3, 1,4507—1,4512, 0,8954—0,9010;  $n-C_3H_7$ , H, 97/15, 1,4550, 0,9113; H, винил, 96—96,5/8, 1,4575, 0,9244. 5 г Iб и 5 г III нагревают в ампуле 7 час. при 170°, выделяют 0,41 г 2,4-диметил-4-аллилокси-3-N-пиперидилпентанола-3, т. кип. 148,5—149°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4832,  $d_4^{20}$  0,9681. Аналогично из 5 г Iв и 5 г IV (100—110°, 5 час.) полу-

чают 2,4-диметил-4-( $\beta$ -окси- $\gamma$ -диэтиламинопропокси)-2,3-оксидопентан (VI), т. кип. 113,5—114°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4517,  $d_4^{20}$  0,9522; 0,029 моля Iв и 0,058 моля III (80—100°, 4 часа) дают 2,4-диметил-4-( $\beta$ -окси- $\gamma$ -N-пиперидилпропокси)-2,3-оксидопентан (VII), выход 49,4%, т. кип. 144—145°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4762,  $d_4^{20}$  1,0100; 0,063 моля Iв и 0,117 моля III (160—170°, 6 час.) приводят к 23,5% VII и 11% 2,4-диметил-3-N-пиперидил-4-( $\beta$ -окси- $\gamma$ -N-пиперидилпропокси)-пентанола-2, т. кип. 186,5—187°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5017,  $d_4^{20}$  1,0290. Смесь 0,024 моля Iг и 0,075 моля III в 20 мл ацетона кипятят 9 час. выдерживают ~12 час. при ~20°, перегонкой фильтра выделяют 39,4% 2,4-диметил-4-( $\beta$ -N-пиперидилпропокси)-2,3-оксидогексана (VIII), т. кип. 133,5—134°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4668,  $d_4^{20}$  0,9497. Приведены кривые УФ-спектров Id и VI—VIII.

**5Ж57.** Окисление некоторых глутаровых кислот тетраацетатом свинца. Образование  $\gamma$ -лактонов. McCooy Layton L., Zagalo Alexander. *Lead tetraacetate oxidation of some glutaric acids. Formation of  $\gamma$ -lactones.* «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 824—831 (англ.). При окислении  $Pb(CH_3COO)_4$  (I) как высоко-, так и низкоплавкой 2,3-дифенилглутаровой к-ты (II) образуются транс-3,4-дифенилбутиролактон (III). Конфигурация установлена сравнением с синтезированным *цис*-III и по данным ИК-спектров. Окисление с помощью I камфарной к-ты (IV) приводит к камфаролактону (V); окисление глутаровой к-ты не удалось. Перемешивают (атмосфера  $N_2$ ) 0,01 моля II, 0,02 моля пиридина и 0,01 моля I (со следами  $CH_3CO_2H$ ) в 15 мл  $C_6H_6$ , через 2—3 мин. кипятят 1,5 часа, декантируют, р-р промывают 2 н.  $Na_2CO_3$ , подкисляют 2 н.  $HCl$ , остаток после удаления р-рителя перекристаллизовывают из 50%-ного спирта, выход транс-III 72%, т. пл. 110—111° (из циклогексана, после возгонки). При окислении II в среде  $CH_3CN$  выход транс-III 80%. IV окисляют аналогично II, выход 95%-ного V 70%. Омылением V получена соответствующая оксикислота. Е. К.

**5Ж58.** Несимметричные трехуглеродные конденсации. IV. Несимметричные трехуглеродные конденсации с дибензоилметаном. Hellmann Heinrich Dieterich Dieter. *Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen, IV. Unsymmetrische Dreikohlenstoff-Kondensationen mit Dibenzoylmethan.* «Liebig Ann. Chem.», 1960, 632, № 1—3, 73—85 (нем.). Рассмотрение известных случаев несимметричных трехуглеродных конденсаций (конденсаций двух компонентов, содержащих кислотные  $CH$ -группы, с  $CH_2O$ , представляющих собой последовательно протекающие альдольную конденсацию, дегидратацию и р-цию Михаэля, приводящие к образованию двух новых  $C—C$  связей и осуществляемые в одну операцию, без выделения промежуточных продуктов) приводит авторов к заключению, что эти р-ции проходят особенно успешно при выполнении следующих трех условий. Один из компонентов с кислотной  $CH$ -группой должен содержать только один реакционноспособный H-атом, а другой — два компонента с единственным кислотным H-атомом должны обладать либо большей кислотностью, либо большей нуклеофильностью аниона по сравнению с другими процесс следует проводить в условиях, обеспечивающих максимум подавления побочных р-ций. Для окисления проверки этих предположений изучено взаимодействие дибензоилметана (I) (компонента с двумя реакционноспособными H-атомами) с  $CH_2O$  и рядом  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Смесь 4,4 г I, 3,8 г диметилового эфира (ди-МЭ) ацетамидомалоновой к-ты (II, III к-та), 0,7 г параформа, 25 мл толуола и 6 мл пель ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>N кипятят 2 часа, упаривают до небольшого объема, отфильтровывают метилен-бис-дибензоилметан (IV), выход 6%; из фильтра получают 3,3-дибензоил-1,1-бис-карбометокси-1-ацетамидопентанола-3, т. кип. 140—142° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично синтезируют продукты трехуглеродной конденсации

(перечисляются исходное β-дикарбонильное соединение, время кипячения в час, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °С, выход IV в %): диэтилэфир (ди-ЭЭ) III, 3, 3,3-дibenзоил-1,1-бис-карботоксипропан (V), 46, 170—175, 40; ди-МЭ формамидомалоновой к-ты, 3,3,3-дibenзоил-1,1-бис-карботоксипропан (VI), 29, 167—172, 40; МЭ 2-ацетамидоацетоуксусной к-ты (VII), 2, 3,3-дibenзоил-1-ацетил-1-карботоксипропан (VIII), 45, 195—197, —; 3-ацетамидоацетилпропан (IX), 2, 3,3-дibenзоил-1,1-диацетил-1-ацетамидопропан, 70, 188—190 (из сп.-CH<sub>3</sub>OH-п.тр.эф.), —; ди-МЭ нитромалоновой к-ты (X), 3 (в ксилоле), 3,3-дibenзоил-1,1-бис-карботоксипропан (XI), 60, 95,5 (из CH<sub>3</sub>OH-п.тр.эф.), —; МЭ циклопентанонкарбоновой-2 к-ты, 2, МЭ, 3,3-дibenзоилэтил-циклопентанонкарбоновой-2 к-ты, 84, 134—136 (из бал.-CH<sub>3</sub>OH-п.тр.эф. и из ацетона-CH<sub>3</sub>OH-п.тр.эф.), —; ЭЭ-циклогексанонкарбоновой-2 к-ты (XII), 3, ЭЭ 2-(2,2-дibenзоилэтил)-циклогексанонкарбоновой-2 к-ты (XIII), 40, 117—118,5 (из CH<sub>3</sub>OH), 36; ди-МЭ малоновой к-ты (XIV), 2, 3,3-дibenзоил-1,1-бис-карботоксипропан, 50, 125—128 (из CH<sub>3</sub>OH), 33; МЭ ацетоуксусной к-ты, 2, 3,3-дibenзоил-1-ацетил-1-карботоксипропан, 40, 139—142 (из CH<sub>3</sub>OH), 14; ацетилпропан, 2, 3,3-дibenзоил-1,1-диацетилпропан, 48, 126—127 (из сп.-п.тр.эф.), 18; бис-этилсульфонилметан, 20 мин., 3,3-дibenзоил-1,1-бис-(этилсульфонил)-пропан, 88, 130—132 (из сп.-п.тр.эф.), 0. Низкие выходы V, VI и VIII объясняются использованием для выделения продуктов р-ции спиртов, которые вызывают обратную р-цию Михаэля; так, нагревание VIII с CH<sub>3</sub>OH приводит к IV. Низкий выход XIII обусловлен слабой кислотностью XII и незначительной нуклеофильностью отвечающего ему аниона. Необходимость более высокой т-ры для успешного синтеза XI, несмотря на сильную кислотность X, является следствием особенно большой прочности промежуточного соединения — ди-МЭ оксиметилнитромалоновой к-ты (XV), обусловленной наличием в его молекуле Н-связи между NO<sub>2</sub>- и HO-группами. Так, при нагревании оксиметилнитромалонового эфира с димедоном значительное кол-во метилен-бис-димедона образуется при 40° уже через 4 часа, тогда как XV начинает реагировать с димедоном лишь при многочасовом кипячении в толуоле. Синтез последних четырех в-в показывает, что успешная трехгрудчатая конденсация может осуществляться и в тех случаях, когда оба компонента с кислотными СН-группами содержат по два активных Н-атома. Конденсации не происходит, когда кислотность одного из компонентов слишком велика, напр., в случае метилсульфонил-бис-этилсульфонилметана. Р-р 26,5 г XIV в 48 г лед. CH<sub>3</sub>COOH за 1 час при 10° при перемешивании обрабатывают р-ром 35 г NaNO<sub>2</sub> в небольшом кол-ве воды, перемешивают еще 1 час и при охлаждении прибавляют 50%-ную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 1, затем прибавляют 12 г лед. CH<sub>3</sub>COOH, 400 г льда и 32 г Zn-пыли, перемешивают 10 мин., прибавляют 100 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, охлаждают до —10° и получают II, выход 54%, т. пл. 128—129° (из бал.). Если в отличие от описанной методики (Treibs A., Sutter W., Chem. Ber., 1951, 84, 96) восстановление изонитроацетилпропана проводят при т-ре ниже 50°, выход IX повышается до 64%, т. пл. 104—105° (из ацетона-эф.). Аналогично IX синтезируют VII, выход 70%, т. пл. 88—89° (из ацетона-эф.). Смесь 1,8 г X, 0,3 г параформа и 3 капли 10%-ного р-ра КОН в CH<sub>3</sub>OH нагревают 10 мин. при 110° и получают XV, выход ~100%, т. пл. 91—93° (из CH<sub>3</sub>OH). Смесь I, параформа и нескольких капель р-ра КОН или небольшого кол-ва порошка K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> кипятят короткое время в ксилоле и получают IV, выход 94%, при кристаллизации из лед. CH<sub>3</sub>COOH образует две модификации, т. пл. 181,5—183° и 179—182,5° (неустойчивая). Сообщение III см. РЖХим, 3Ж65. В. Андреев

α-Гидразинокислоты. I. α-Гидразиноалифа-

тические и α-(1-метилгидразино)-алифатические кислоты. Sargi A., Pollak G., Yellin H. α-hydrazinoacids. I. α-hydrazino-aliphatic acids and α-(1-Methylhydrazino)aliphatic acids. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 1, 44—46 (англ.).—При действии α-бромкислот RCR'BrCOOH (I) на избыток гидразина (II) в H<sub>2</sub>O получают α-гидразинокислоты RR'C(COOH)NNHNH<sub>2</sub> (III). Низшие члены ряда III удобно выделять с помощью слабых анионитов (метод А) или сильных катионитов (метод Б). III, где R = R' = H (IV), получают в чистом виде омылением этилового эфира III, R = R' = H (V) — сильным катионитом. При получении III, где R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (VI) и CH<sub>3</sub>, побочно образуются R<sub>2</sub>C(OH)COOH (VII). I и CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub> (VIII) образуют HOOCRR'N-(CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> (IX), конфигурация которых доказана получением из IX, R = R' = H и IX, R = CH<sub>3</sub>, R' = H N-метиламинокислот при действии HNO<sub>2</sub>. III и IX образуют гидразоны (ГД) с m-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO. IX обладают заметной абсорбцией в УФ-области. К 500 г 32%-ного р-ра II добавляют 1 моль SiCH<sub>2</sub>COOH и через 48 час. ~2 молей NaOH, упаривают в вакууме досуха, остаток обрабатывают 650 мл спирт. HCl и насыщают HCl-газом. После кипячения с абс. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH выделяют хлоргидрат V. Выход 66,5%, т. пл. 150—152°. Р-р 0,3 моля V·HCl в воде кипятят 3 часа с 15 г дуолита C 20 (кислая форма) (X). Фильтрат пропускают через дуолит A7 (щел. форма) (XI), упаривают в вакууме до 50 г и осаждают абс. спиртом 20 г IV, т. пл. 152°. Метод А. К 150 мл 50%-ного р-ра II добавляют 0,33 моля I, R = CH<sub>3</sub>, R' = H, через 24 часа отгоняют II, остаток растворяют в 600 мл воды и 100 мл ацетона (рН 4), р-р пропускают через XI, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде и осаждают абс. спиртом III, R = CH<sub>3</sub>, R' = H. Выход 48%, т. пл. 182°, ГД, т. пл. 118—120°. Метод Б. К 100 мл 16%-ного р-ра II добавляют 0,1 моля I, R = R' = CH<sub>3</sub>, через 48 час. отгоняют II, остаток растворяют в воде, пропускают через X и вымывают водой VII, R = CH<sub>3</sub>, т. пл. 77—79°. X промывают 4%-ным р-ром NH<sub>3</sub>, упаривают досуха и выделяют III (по методу А), R = R' = CH<sub>3</sub>. Выход 30,5%, т. пл. 238—240°. Аналогично, на холоду, получают VI, выход 70%, т. пл. 225°, ГД, т. пл. 112—114°. Из кислого р-ра выделена VIII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, выход 6%, т. пл. 79—80°. VII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> также получают способом Бергера (Berger H., J. Prakt. Chem., 1939, 152, 309), выход 37%. По методам А и В из I и VIII синтезирован ряд IX. Приводятся R, R', выход в % и т. пл. °С IX, т. пл. °С ГД: Н, Н, 54, 153—154, 128—130; CH<sub>3</sub>, Н, 42, 145, 115—117; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Н, 47, 122—124, 82—83; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 20, 163—165, 121—123; n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Н, 28, 123—124, 83—85; iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Н, 33, 188—191, 74—75; n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Н, 27, 130—132, 88—90; iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Н, 25, 146—148, 85—87; 2,6 г IX, R = CH<sub>3</sub>, R' = Н в 20 мл воды обрабатывают 2 мл CH<sub>3</sub>COOH и 2,5 г NaNO<sub>2</sub>, р-р пропускают через X, выделяя N-метиламин, выход 63%, т. пл. 300—303°. М. Рожкова

5Ж60. Реакции эминов. I. N,N-дизамещенные 1,2,2-трихлорвиниламины. Speziale A. J., Freeman R. C. The reactions of enamines. I. N,N-disubstituted 1,2,2-trichlorovinylamines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 4, 909—917 (англ.).—Изучено взаимодействие Cl<sub>2</sub>C=CClN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (I) со спиртами, к-тами, аминами и хлоргидратами последних. С помощью I можно заместить OH-группу в карбоновых к-тах, первичных, вторичных и третичных спиртах на Cl. В случае оптически активных спиртов это замещение сопровождается инверсией конфигурации. I с аминами образует амидины, с сильными к-тами — соли. Обсуждается механизм р-ций; р-ции I с к-тами, спиртами и аминами протекают с участием иминий-иона: >CHC=NH—. Со спиртами и водой I реагирует только в присутствии катализ. кол-в HCl (за счет р-ции I с атмосферной водой), в присутствии (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N I с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH не реагирует. К 0,1 моля I за 20 мин. прибавляют абс. спирт,

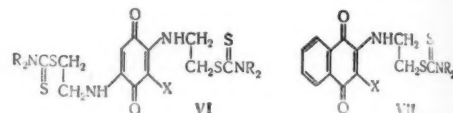
через 40 мин. (75°) выделяют 82%  $C_2H_5Cl$  и 86,5%  $Cl_2CHCON(C_2H_5)_2$  (II). *d*-втор- $C_4H_9OH$  ( $[a]_D^{20} +13,89^\circ$ ) (III) был получен из *dl*-S-кислого бутилфталата через соль *dl*-кислого втор-бутилфталата с *l*-бруцином. 0,1 моля III прибавляют к 0,1 моля I (40–50°), через 40 мин. получают 83,8% *l*-втор- $C_4H_9OH$ , ( $[a]_D^{20} -27,94^\circ$  и 94,5% II. 0,2 моля трет- $C_4H_9OH$  с 0,2 молями I (20–25°, 3 часа) дает 60,8% трет- $C_4H_9Cl$ . 0,1 моля лед.  $CH_3COOH$  прибавляют за 20 мин. (50–60°) к 0,1 моля I, нагревают 1,5 часа, выход  $CH_3COCl$  72,1%. Взвесь 0,1 моля  $C_6H_5COOH$  в 50 мл  $C_6H_6$  прибавляют за 15 мин. к 0,1 моля I в 50 мл  $C_6H_6$ , нагревают 3 часа (85°), выход  $C_6H_5COCl$  72,3%. С пикриновой к-той р-ция не идет. Эфирный р-р I насыщают  $HCl$ , выход хлоргидрата I 100%, т. пл. 68–69,5° (гигроскопичен). Аналогично получают бромгидрат I, выход 71,5%, т. пл. 72–74° (разл.). Эфирный слой  $HClO_4$  прибавляют к I в эфире, выход перхлората I 23,1%, т. пл. 137,6–138°. 75 мл  $C_6H_6$ , 0,2 моля I и 0,1 моля  $n-C_4H_9NH_2$  кипятят 48 час., перегонкой фильтрата выделяют  $Cl_2CHC(=NR)N(C_2H_5)_2$  (IV) ( $R = n-C_4H_9$ ), выход 44,5%, т. кип. 85–87°/1,4 мм,  $n_D^{25} 1,4831$ . С  $n-C_4H_9NH_2 \cdot HCl$  (кипчение 24 часа), выход IV 67%. К 0,1 моля I в 50 мл  $C_6H_6$  при 60–80° прибавляют 0,1 моля *n*-толуидина, кипятят 4,5 часа, остаток после отгонки и обработки эфиром растворяют в воде, добавляют твердый  $NaOH$ , эфиром извлекают IV ( $R = n-C_6H_4CH_3$ ), выход 91,7%, т. кип. 87°/0,02 мм,  $n_D^{25} 1,5606$ . Аналогично получают IV (приведены R, время кипения в час., выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C,  $n_D^{25}$ ,  $d_4^{25}$ ):  $n-C_6H_4Cl$ , 22, 65,6, 95/0,02, 1,5766, 1,2319;  $n-C_6H_4OC_2H_5$ , 4,5, 18,9, 118–119/0,06, 1,5582, —;  $n-C_6H_4NO_2$ , 2,5, 87,2, 104,2–104,8 (из гексана) —, —;  $S_6H_5$ , 81,8, 92–95/0,13, 1,5647, —. При взаимодействии хлоргидрата I с водой получают 85,7% II. Е. Караулова

5Ж61. Синтез мочевины под действием облучения. Dilli S., Green J. H. Radiation synthesis of urea. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4722, 383–384 (англ.).—Облучение смеси 32 мл  $CH_3OH$ , 4 мл дихлорметана, 250 мг *m*-фенилдидиамина и 0,25 мл 30%-ного  $NH_3$  γ-или рентгеновскими лучами не приводит к синтезу мочевины. Полученный результат опровергает данные, полученные ранее (РЖХим, 1956, № 19, 61119; 1957, № 17, 57144). Е. Сидорова

5Ж62. Гидрирование органических соединений под давлением в присутствии сульфида молибдена в качестве катализатора. Ю. Восстановление дисульфидов. Itabashi Kunio. «Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 1, 48–52 (японск.; рез. англ.).—Гидрирование ди-*n*-октилдисульфида (I) и ди-*n*-додецилдисульфида (II) в присутствии  $MoS_2$  (1,9 г на 0,1 моль дисульфида) при 130–200° и 100–105 ат приводит к образованию *n*-октилмеркаптана, выход 86,6–92,1%, и соответственно *n*-додецилмеркаптана, выход 82,3% (при 140°). В тех же условиях (130–140°) образуются (даны исходное в-во, продукт р-ции, выход в %): дибензилдисульфид (III), бензилмеркаптан, 85,1–87,3; дифенилдисульфид (IV), тиофенол, 93,1; ди-*n*-толилдисульфид, *n*-тиофенол, 92,5. Проведение гидрирования при 300° приводит к углеводородам (даны исходное в-во, продукт р-ции, выход в %): I, октан, 82,2; II, додекан, 82,2; III, толуол, 66–83 (180–200°); IV, бензол, 77. Полученные меркаптаны окисляются т-рой кипячения (или т-рой плавления),  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , т-рой плавления 2,4-динитрофенильных производных и сульфонов (в случае ароматич. меркаптанов), и углеводороды окисляются т-рой кипячения,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ , которые соответствовали литературным данным. Ч. И. И. см. РЖХим, 1960, № 14, 57050. Л. Я.

5Ж63. Новые эфиры дитиокарбаминовых кислот. Постовский И. Я., Казаринова Н. Ф., Афанасьева Г. Б., Латош Н. И. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 1, 141–144.—Из  $ClCH_2CH_2NH_2$  (I) и солей дитиокарбаминовых к-т  $R_2NC(S)SH$  (II) синтезированы β-аминоэтилдитиокарбаты  $H_2N(CH_2)_2SC(S)NR_2 \cdot HCl$

(III)—возможные защитники от ионизирующих излучений. III с бензо-(IV) и нафтохинонами (V) дают аналоги физиологически активных в-в (VI) и (VII). II получены из аминов и  $CS_2$  в бензоле в присутствии  $NaOH$ . Na-соли II дают с  $ClCH_2COOH$  кристаллич. бометоксипроизводные  $R_2NC(S)SCH_2COOH$  (VIII). К воды, р-ру 0,01 моля II прибавляют щел. р-р 0,01 моля I, выделившееся масло экстрагируют эфиром, насыщают  $HCl$  и выделяют III. Приводятся R, выход VII



в % и т. пл. в °C (из воды), выход III в % и т. пл. в °C:  $C_2H_5$ , 82,82–84,61, 122–124 (из этилацетата);  $R_2 = -(CH_2)_5-$ , 81,139–141, 59, 187–189 (из этилацетата, сп.);  $R_2 = -(CH_2)_4-$ , 83, 141–143, 60, 184–186 (сп.). К эфирному р-ру 0,01 моля хинона добавляли эфирный р-р III (0,02 моля при р-ции с IV и 0,01 моля с V). При стоянии выпадают VI и VII. Приводятся в-во, X, R, выход в %, т. пл. в °C: VI, —,  $C_2H_5$ , 82, 182–184 (из  $HCON(CH_3)_2$  (DMF)); VI, —,  $R_2 = -(CH_2)_5-$ , 51, 223–225 (из DMF); VI, —,  $R_2 = -(CH_2)_4-$ , 53, 226–228 (из DMF); VII,  $H$ ,  $C_2H_5$ , 59, 113–115 (из DMF); VII,  $Cl$ ,  $C_2H_5$ , 57, 135–137 (сп.); VII,  $H$ ,  $R_2 = -(CH_2)_5-$ , 51, 176–177 (из DMF); VII,  $Cl$ ,  $R_2 = -(CH_2)_5-$ , 50, 172–173 (из DMF); VII,  $R_2 = -(CH_2)_4-$ , 53, 144–146 (из DMF). М. Рожкова

5Ж64. О β-аминоэтиловом эфире дитиокарбаминовой кислоты. Постовский И. Я., Казаринова Н. Ф., Афанасьева Г. Б., Латош Н. И. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, 5, № 1, 113–114.—См. реф. 5Ж63.

5Ж65. Синтез виниловых эфиров N,N-диалкилдитиокарбаминовых кислот. Sauer J. C. Synthesis of vinyl N,N-dialkylthiocarbamates. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 10, 1592–1593 (англ.).—Взаимодействием  $R_2NH$ ,  $CS_2$  и  $C_2H_2$  в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии каталитич. кол-в  $KOH$  получены  $R_2NC(=S)SCH=CH_2$  (I) с выходом 52–60%. ТГФ в качестве р-рителя лучше, чем диметилформамид или вода. К 45,7 г  $CS_2$  в 100 мл ТГФ добавляли при охлаждении и встряхивании 43,8 г дитиоламина, а затем 1 г  $KOH$ ; смесь помещают в охладж. (–70°) качающийся автоклав из нержавеющей стали (промытый  $N_2$ ), автоклав опресовывают  $N_2$  до давл. 36 ат и откачивают до ~10 мм после чего при ~20° подают  $C_2H_2$  до давл. 13 ат и нагревают до 130°, через 6 час. (130° и 13–17 ат) перегонкой выделяют I ( $R = C_2H_5$ ) (Ia), выход 52,4%, т. кип. 92–93°/2 мм,  $n_D^{25} 1,5942$ . Строение Ia доказано гидролизом (нагревание с отгонкой в течение 1,5 часа 4 г Ia, 17,5 мл  $C_2H_5OH$  и 25 мл конц.  $HCl$ ), образовавшийся ацетальдегид идентифицирован в виде динитрофенилгидразона. Аналогично взаимодействием смеси 64,5 г ди-*n*-бутиламина и 38 г  $CS_2$  в 100 мл ТГФ, содержащей 1 г  $KOH$ , с  $C_2H_2$  (8,5 час. при 15–17 ат и 130°) получают I ( $R = n-C_4H_9$ ) (Ib), выход 59,6%, т. кип. 144–147°/4–5 мм,  $n_D^{25} 1,5550$ . Полимеризацией Ib (4,3 г) с 8 мг  $\alpha,\alpha'$ -азо-бис-( $\alpha,\gamma$ -диметилвалеронитрила) (при 95–98°, 3 часа) получают гомополимер очень вязкий при  $t_{ре} \sim 20^\circ$ . Полимеризацией Ib (4,3 г) с  $\alpha,\alpha'$ -азо-бис-( $\alpha$ -изобутиронитрилом) (0,08 г) в бензоле (4,3 г) при 80° и 8000 ат получают полимер, прессующийся в пленку при 50°. Гидрирование Ib с Pt в диоксане протекает незначительно. Взаимодействием смеси 60,7 г ди-*n*-пропиламина, 45,7 г  $CS_2$  и 1 г  $KOH$  в 100 мл ТГФ (13–18 ат, 140–150°, 9 час.) получают I ( $R = n-C_3H_7$ ) (Ic), выход 55,6%, т. кип. 123–124°/8 мм,  $n_D^{25} 1,5721$ . Приведены ИК-спектры Ia–г.

Л. Нахалетин



ших мас-  
(V) дано  
) и (VI),  
присутствия  
аллич. ка-  
(VIII),  
р-р 0,01 мо-  
ром, насы-  
выход VII

CH<sub>3</sub> S  
CH<sub>3</sub>SCN<sub>2</sub>

и

% и т. п.  
тата); R<sub>2</sub> =  
тилацета-  
84—186 (в  
добавляют  
и 0,01 моля  
Приводятся  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 32  
—, R<sub>2</sub> =  
—, R<sub>2</sub> =  
I. H. Сн.  
35—137 (в  
(из ДМФ);  
(Ф): VII, H.  
М. Рожков  
длительное  
Казарян  
тош Н. И.  
пром-сть).

диалкилди-  
thesis of v-  
Chem., 1959,  
гвием R<sub>2</sub>NH  
присутствия  
(S)SCH=CH<sub>2</sub>  
ригеля луч-  
45,7 г CS<sub>2</sub>  
и экстрак-  
смеся поже-  
оклав из в-  
лав опресно-  
до ~10 мл  
13 ат и на-  
17 ат) раз-  
ход 52,4%  
Ia доказан  
ние 1,5 часа  
(), образова-  
иде динитро-  
тением смеси  
ТГФ, содер-  
17 ат и 135°  
0,6%, т. п.  
цией Iб (4 г)  
трила) (при  
очень вязкой  
е) с а,α'-ди-  
изоле (4,3 г)  
рессующий  
т в диоксане  
тением смеси  
KOH в 100 мл  
чают I (R =  
23—124°/8 мм  
Ia — г.

Л. Нахател

**5Ж66.** Метилсульфониевые соли метионина. Fukui Kenichi, Kanai Katsuyoshi, Kitano Hisao. Methioninemethylsulfonium salts. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 5, 804—807 (англ.).—Описан синтез (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sup>+</sup>(X<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH (I) для различных X. Смесь 1 моля метионина (II) 900 мл 80%-ной HCOOH, 380 мл CH<sub>3</sub>COOH и 3,6 моля CH<sub>3</sub>I (III) выдерживают 2 дня (~20°, отсутствие света), концентрируют при <60° (вакуум), разбавляют CH<sub>3</sub>OH(0°), осаждают I (X = J) (Ia), выход 90%, т. п. 156—157° (из воды + CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). 0,2 моля II, 500 мл CH<sub>3</sub>COOH, 50 мл воды и 1,2 моля III кипятят 1,5 часа, аналогично предыдущему выделяют 92% Ia. K 0,1 моля Ia в 280 мл воды прибавляют 35 г 56%-ного AgBF<sub>4</sub>, фильтрат обрабатывают, как в случае Ia, выделяют I (X = BF<sub>4</sub>) (Iб), выход 95%, т. п. 147—148° (разл.) (из CH<sub>3</sub>OH + воды). 0,1 моля II, 100 мл 18 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,14 моля CH<sub>3</sub>OH кипятят 3 часа, прибавляют 250 мл воды и Ba(OH)<sub>2</sub> до рН 2, фильтрат с помощью Ba(OH)<sub>2</sub> доводят до рН 5, фильтруют и прибавляют 15 г 30%-ного Ba(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, из фильтрата выделяют 67% Iб. K 0,1 моля Ia в 200 мл воды прибавляют 0,1 моля AgClO<sub>4</sub> в 200 мл воды, выделяют I (X = ClO<sub>4</sub>) (Iв), т. п. 147—148° (разл.) (из воды + CH<sub>3</sub>OH). K 0,05 моля KCl в 60 мл воды прибавляют 0,05 моля Iв в 30 мл воды (0°), из фильтрата выделяют I (X = Cl) (Iг), выход 94%, т. п. 137—138° (разл.). K 0,25 моля AgCl в 160 мл воды за 0,5 часа прибавляют 0,1 моля Ia в 60 мл воды, перемешивают еще 2 часа, из фильтрата выделяют 88% Iг. K 0,1 моля Ia в 50 мл воды прибавляют 37 г 48%-ного Ag<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, выделяют I (X = (1/2)SiF<sub>6</sub>) (Iд), выход 91%, т. п. 109—110° (разл.). K 0,05 моля KX в 80 мл воды прибавляют 0,05 моля Iб в 20 мл воды и затем 100 мл спирта, фильтрат концентрируют, к остатку прибавляют 70%-ный спирт, из фильтрата смесью CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> осаждают (0°) I, перекристаллизовывают из воды + CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, выходы 80—96% (перечислены X, т. разл. в °C): Br, 140—141; ClO<sub>4</sub>, 129—130; BrO<sub>3</sub>, —(зарывае); JO<sub>3</sub>, 110—111; NO<sub>3</sub>, 128—129; NO<sub>2</sub>, 147—148; NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 124—125; CH<sub>2</sub>FCOO, 121—122 (яд с наиболее сильным из производных фторуксусной к-ты, вызывающим конвульсии действием); CF<sub>3</sub>COO, 126—127; CHCl<sub>2</sub>COO, 119—120; CCl<sub>3</sub>COO, 108—109; n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO, 147—148; 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO, 141—142; n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, 143—144; β-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, 128—129; n-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, 124—125; 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>-4', 203—204; соли с X = (1/2)CrO<sub>4</sub>, (1/2)Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (1/4)Fe(CN)<sub>6</sub> и (1/2)Fe(CN)<sub>6</sub> не имеют т-ры разложения. Этим методом синтезированы Ia, г, а также Iг, исходя из Id. Е. К.

**5Ж67.** Синтез некоторых изотиомочевинных производных бутин-2 и бутин-2-ола-1, противогрибковых веществ. Umezawa Sumio, Uchida Ichiro, Osada Kuniomi. Syntheses of some isothiourea derivatives of 2-butyne and 2-butyne-1-ol, antifungal substances. *Proc. Fujihara Mem. Fac. Engng Keio Univ.*, 1959, 12, № 44, 12—17 (англ.).—Для изучения антибактериальной активности синтезированы R'N=C(NHR)SCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>SC(NHR')=NR''·2HCl (Ia—v, где a R = R' = R'' = H; б R = R' = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, R'' = R''' = H; в R = R' = R'' = R''' = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); (YS-

CH<sub>2</sub>C≡C)·2HCl (II) (здесь и далее Y = C=N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH) и HOSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>SR·HCl (IIIa, б, где a R = C=(NH)NH<sub>2</sub>, б R = H). Смесь 3 г 1,4-дихлорбутин-2 (IV) и 3,7 г тиомочевины (V) в абс. спирте кипятят 1 час, после выдержки при ~20° получают Ia, выход 82%, т. п. 180—181° (разл.) (из абс. сп.); V·2H<sub>2</sub>O, т. п. 170—178°, основание Ia, т. п. 110—111°. Аналогично из IV и N-аллилтиомочевины, N,N'-диаллилтиомочевины и этиленттиомочевины получают Iб, в и II соответственно (приведены в-во, выход в %, т. п. в °C): Iб, 82,3, 165—166 (разл.) (из абс. сп.); Iв, 77,2, 150—151 (из лизо-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>); основание Iб, 46,2, 97—98; II, 87,4, 202—203 (из абс. сп.); основание II, 34, 138,5—139. Основание Iв

получить не удалось. Смесь 3 г 1-хлорбутин-2-ола-4 и 1,7 г V в 2 мл абс. спирта кипятят 1,5 часа, концентрируют в вакууме, получают IIIa, выход 92,7%, т. п. 132—133°. Аналогично получают IIIб, выход 90%, т. п. 132—133° (из абс. сп.); основание, т. п. 108—109° (из абс. сп.). Приведена таблица антимикробного спектра полученных соединений. Приведены данные ИК-спектра оснований Ia, II и IIIб.

**5Ж68.** Стереохимия реакции Хундликера в ряду циклопропана. Applequist Douglas E., Peterson Alan H. The stereochemistry of the Hunsdiecker reaction on a cyclopropane ring. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 9, 2372—2376 (англ.).—Цис-(I) и транс-2-метилциклопропанкарбоновые к-ты (II) синтезированы следующим путем. Присоединение HBr к CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl в присутствии (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> приводит к 1-бром-3-хлор-2-метилпропану (III), выход 81%, т. кип. 79—80°/60 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4794. Кипячением III с водно-спирт. р-ром KCN (1,5 часа) получен нитрил β-метил-γ-хлормасляной к-ты (IV), выход 66%, т. кип. 83—85,5°/15 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4416. Циклизация IV нагреванием с KOH и последующий гидролиз приводит к смеси I и II (выход 65%, т. кип. 97,5—99°/16 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4372); при проведении р-ция в более мягких условиях наряду со смесью I и II выделен амид I (V), выход 13%, т. п. 128—128,5° (из C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Смесь I и II кипячением с SOCl<sub>2</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (6 час.) переведена в хлорангидрид, т. кип. 134—135°, 62—63°/58 мм, при аммонолизе которого р-ром NH<sub>3</sub> удается выделить амид II (VI), выход 42%, т. п. 111,3—112° (из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Гидролиз V и VI р-ром NaNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит соответственно к I (выход 82%, т. кип. 91—91,5°/14 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4389) и II, выход 33%, т. кип. 96—97°/16 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4348. II получена также с выходом 89% гидролизом хлорангидрида, полученного из смеси I и II. Строение I и II доказано данными ИК-спектров. Р-ция Хундликера с Ag-солью I (VII) (получена из I с выходом 78%) в абс. CCl<sub>4</sub> приводит к смеси 64,7 ± ± 0,8% транс-(VIII) и 35,3 ± ± 0,8% цис-2-метилциклопропидбромидов (IX); при проведении аналогичной р-ция с Ag-солью II (X) (получена с выходом 44% из II) образуется смесь 66,0 ± ± 0,8% VIII и 34,0 ± ± 0,8% IX. Состав смесей доказан с помощью ИК-спектров, а строение VIII и IX — по данным ИК-спектра и спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Полученные результаты объясняются, по-видимому, тем, что промежуточно образующийся в р-ции Хундликера радикал 2-метилциклопропила является планарным у C<sub>1</sub>), либо подвергается очень быстрой инверсии конфигурации. Приведены данные ИК-спектров I, II, V, X, и спектров ЯМР VIII и IX.

**5Ж69.** Исследования в ряду циклобутана. V. О некоторых бромпроизводных циклобутана. Avram Margareta, Marica Eliza, Nenitzescu Costin D. Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. V. Über einige Brom-Derivate des Cyclobutans. *Rev. chim. (RPR)*, 1959, 4, № 2, 253—264 (нем.).—Изучено превращение цис-(I) и транс-циклобутанкарбоновых-1,2 (II) к-т по р-ции Хундликера. Из I при этом получается 78% транс-(III) и 14% цис-1,2-дибромциклобутанов (IV), а из II образуется 64% III, 26% IV и 8—10% неизвестного лактона. Состав смесей установлен по данным ИК-спектров, а также сравнением с заводскими образцами III и IV. В обоих случаях среди продуктов реакции преобладает транс-изомер; по-видимому, р-ция Хундликера сопровождается обращением конфигурации. Декарбоксилирование и дегидрирование I при нагревании с (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>Pb в смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и безводн. CsH<sub>5</sub>N приводит к циклобутену (V), выход 15—16%. При бромировании V N-бромсукцинимидом (VI) получен 1,2-дибромциклобутан (VII) с выходом 26—35%, полимер и небольшое кол-во, по-видимому, 3-бромциклобутена-1 (VIII). Первоначальным продуктом этой р-ции является VIII, который отщепляет HBr с образованием

циклобутана; последний тотчас полимеризуется, а выделяющийся  $\text{Br}_2$  (из  $\text{HBr}$  и  $\text{VI}$ ) реагирует с  $\text{V}$  и дает VII. VII при взаимодействии с  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{CS}_2$  (10 час. при  $0-15^\circ$ ) дает смесь (IX) изомеров с выходом 70–75%, т. кип.  $48-50^\circ/1 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,5380$ ,  $d_4^{25} 1,9352$ ; газовой хроматографией установлено, что IX состоит из 47,5% III, 19% IV и 33,5% 1,3-дибромциклобутана (X). Состав IX подтверждается выделением ацетилена и вичи тапелена (XI) при нагревании до  $100-110^\circ$  с  $\text{KOH}$ ; выход XI 36,8%. Образование XI происходит, по-видимому, путем  $\text{E}_2$ -элиминирования  $\text{HBr}$  от X, приводящего к 1-бромбутadiену-1,3, который затем превращается в XI. XI с  $\text{p-ром Br}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  дает 1,2,3,4-тетрабромбутен-1 (XII), т. кип.  $115-118^\circ/2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,6290$ ,  $d_4^{25} 2,5760$ , идентичный с заводским образцом. Нагревание XII с  $\text{Zn}$ -пылью в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $60-70^\circ$  приводит к исходному XI. Изомеризация VII в IX протекает только при добавлении к  $\text{AlBr}_3$  небольшого кол-ва воды. Взаимодействие VII с  $\text{AlBr}_3$  в присутствии  $\text{HBr}$  приводит к раскрытию кольца и образованию трибромбутана с выходом 70%, т. кип.  $95-96^\circ/1-2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,5638$ ,  $d_4^{25} 2,2028$ . Изомеризация 1,1,2,2-тетрабромциклобутана (XIII) при действии  $\text{AlBr}_3$  в безводн.  $\text{CS}_2$  приводит к смеси изомеров, выход 84,9%, т. кип. смеси  $114-115^\circ/2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 2,6227$ ,  $d_4^{25} 2,6301$ , в которую, по-видимому, входят 1,1,2,3- и 1,2,3,4-тетрабромциклобутаны. Исходный XIII получен по р-ции Хундликера из 1,2-дибромциклобутандикарбоновой-1,2 к-ты, выход XIII 16%, т. пл.  $126^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Заведомые образцы III и IV получены соответственно присоединением  $\text{Br}_2$  к V в  $\text{CHCl}_3$  [т. кип. III  $93-94^\circ/55 \text{ мм}$ , т. пл.  $-3,5^\circ$  ( $-4^\circ$ ),  $n_D^{25} 1,53486$ ,  $d_4^{25} 1,93651$ ] и взаимодействием 1-бромциклобутена-1 с  $\text{HBr}$  в безводн. изопентане при облучении УФ-светом, выход IV 70%, т. кип.  $102^\circ/55 \text{ мм}$ , т. пл.  $-14,5^\circ$  ( $-14,2^\circ$ ),  $n_D^{25} 1,54981$ ,  $d_4^{25} 2,0103$ . По данным ИК-спектров состав полученных образцов III и IV соответственно: 97% III и 3% IV, 97% IV и 3% III. Сообщение IV см. РЖХим, 1959, № 18, 64389. В. Бархаш

**5Ж70.** Исследования в ряду циклобутандикарбоновых кислот. III. Основные эфиры  $\alpha$ -трисилловой кислоты. Арендарук А. П., Сколдинов А. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 8, 2743–2745. Для фармакологич. исследований получен ряд диалкиламиноалкильных эфиров  $\alpha$ -трисилловой к-ты (I к-та). Эфиры I получены взаимодействием 4 молей  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$  с 1 молем дихлорангидрида I. Приведены R, R', n, выход эфира в %, т. пл. в  $^\circ\text{C}$  эфира и его дийодметилата:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 2, 92, 52–53 (из петр. эф.), 280 (разл.) (дихлоргидрат, т. пл.  $243^\circ$ );  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 2, 71, —, 205–206;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 3, 79 (из эф.), 230–232 (дихлоргидрат, т. пл. 186);  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 7, 91, —, 187–188 (дихлоргидрат, т. пл.  $149^\circ$ ); —( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>— (здесь и далее R + R'), 4, 79, 56–57, 228; —( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub> $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ —, 4, 60, 69–70, 218; —( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>—, 7, 60, —, 201–202. К р-ру 9,6 г N-пиперидилбутанола-4 в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  при  $0^\circ$  прибавляют по каплям 5,2 г дихлорангидрида I в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , кипятят 4 часа, охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 1 н.  $\text{HCl}$ , экстрагируют эфиром, водн. р-р подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выделяют ди-N-пиперидилбутановый эфир I, выход 77%, т. пл. 56–57; дийодметилат, т. пл.  $228^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К 12 г  $\beta$ -дизетиламиноэтанола (II) прибавляют 0,1 г Na и 6 г диметилового эфира  $\alpha$ -циклобутандикарбоновой-1,3 к-ты (III). Через 5 час. ( $100^\circ/40-60 \text{ мм}$ ) отгоняют избыток II, к остатку прибавляют 20 мл воды, подкисляют  $\text{HCl}$  (к-той) и экстрагируют эфиром, водн. р-р подщелачивают  $\text{NaOH}$  и экстрагируют эфиром, получают ди-N-этиламиноэтиловый эфир III, выход 6,8 г, т. кип.  $173-176^\circ/3 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,4601$ . Некоторые из дийодметилатов полученных в-в (особенно с  $n=4$ ) обладают высокой курареподобной активностью. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 22, 88515. Л. Аксанова

**5Ж71.** Циклопентены и циклопентаны. II. Синтез из изофорона. Slomp George, Jr, Inatome Ma-

sahiro, Bowers C. E., Derfer J. M., Greenlee K. W., Boord C. E. Cyclopentenes and cyclopentanes. II. Synthesis from isophorone. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 4, 514–518 (англ.). Синтезированы 1,1,3,3-тетраметилциклопентан (I), *цис*- и *транс*-1,1,3,4-тетраметилциклопентаны (*цис*- и *транс*-II), 1,1,2,4-тетраметилциклопентан (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) (III), 3,3,5-тетраметилциклопентен (IV), 3,3,5-триметилциклопентен (V) и 3,5,5-триметилциклопентен (VI). I и IV синтезированы следующим образом: Присоединением  $\text{CH}_3\text{MgI}$  к изофору (VII) получен 3,3,5,5-тетраметилциклопентан (выход 76,5%, т. кип.  $195-196^\circ/72-74^\circ/10 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4520-1,4522$ ), при окислении которого 50%-ной  $\text{HNO}_3$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  образуется 2,2,4,4-тетраметилдипиновая к-та (VIII), выход 98%, т. пл.  $119-119,5^\circ$  (из воды); ди-*n*-толуидин, т. пл.  $125-126^\circ$  (из сл.). Нагревание VIII при  $250-255^\circ$  в присутствии  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  приводит к 2,2,4,4-тетраметилциклопентанолу (IX) [выход 61%, т. кип.  $165,38^\circ$ , т. зам.  $-55,19^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4305$ ,  $d_4^{20} 0,8651$ ; семикарбазон (СК), т. пл.  $189-189,5^\circ$ ], при восстановлении которого по методу Хван — Минлона образуется I, выход 77,5%, т. кип.  $117,96^\circ$ , т. зам.  $-88,29^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4125$ ,  $d_4^{20} 0,7509$ . Гидрирование IX над Ni на кизельгуре (200°, 133 ат) приводит к 2,2,4,4-тетраметилциклопентанолу (выход 91%, т. кип.  $174,4-175^\circ/745 \text{ мм}$ , т. пл.  $32,5-33^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4431-1,4428$ ), дегидратированному на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $300^\circ$  в смесь олефинов, состоящую на 87% из IV (т. кип.  $107,03^\circ$ , т. зам.  $-64,23^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4154$ ,  $d_4^{20} 0,7484$ ) и на 13% из 1,3,3,5-тетраметилциклопентена, т. кип.  $122^\circ/744 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,430$ . Гидрирование IV над Ni на кизельгуре ( $150^\circ$ , 133 ат) приводит к I, выход 83%. III и *цис*- и *транс*-II получены следующим образом. Гидрирование VII над Ni на кизельгуре при  $250^\circ$  ( $112-140 \text{ ат}$ ) почти с колич. выходом приводит к 3,5-триметилциклопентанолу (X), а гидрирование при  $95-105^\circ$  — к 3,3,5-триметилциклопентанолу (XI). Окислением смеси X и XI 50%-ной  $\text{HNO}_3$  почти с колич. выходом получена смесь 2,2,4- и 2,4,4-триметилдипиновой к-ты, циклизация которых приводит к выходом 80–85% к смеси 2,2,4-триметилциклопентанона (XII) и 2,4,4-триметилциклопентанона (XIII). XIII (т. кип.  $161,28^\circ$ , т. зам.  $-25,64^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4312$ ,  $d_4^{20} 0,8772$ ; СК, т. пл.  $160,1-160,6^\circ$ ) выделен из этой смеси через бисульфитное соединение, а XII (т. кип.  $156,1^\circ$ , т. зам.  $-40,36^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4293$ ,  $d_4^{20} 0,8737$ ; СК, т. пл.  $175,1-176^\circ$ ) ректификацией на колонне эффективностью 100 теоретич. тарелок. Конденсацией XIII с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  получен 1,2,4,4-тетраметилциклопентанол (выход 89%, т. кип.  $65-76^\circ/18 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4411-1,4405$ ), дегидратированный над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $325^\circ$  в смесь тетраметилциклопентенов (выход 43%, т. кип.  $121-126,5^\circ/745 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4331-1,4409$ ), гидрирование которой над Ni на кизельгуре при  $150^\circ$  приводит к II (выход 30%, считая на XIII), разделенному ректификацией на колонне эффективностью 25 теоретич. тарелок на *транс*-II (т. кип.  $121,4-121,6^\circ$ , т. зам.  $-93,98^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4120$ ,  $d_4^{20} 0,7489$ ) и *цис*-II (т. кип.  $132,9-133^\circ$ , т. зам.  $-106,49^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4204$ ,  $d_4^{20} 0,7670$ ), в соотношении 55 : 45. Конденсацией XII с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  получен 1,2,2,4-тетраметилциклопентанол (выход 82%, т. кип.  $54-71^\circ/20 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4298-1,4491$ ), превращающийся при действии сухого  $\text{HCl}$ -газа при  $0^\circ$  в 1-хлор-1,2,2,4-тетраметилциклопентан, восстановленный Na в жидком  $\text{NH}_3$  в III, выход 50%, считая на XII, т. кип.  $129,41-129,45^\circ$ , т. зам.  $-118,91^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4194-1,4191$ ,  $d_4^{20} 0,7648$ . Дегидратацией X с  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  с выходом 95% получена смесь олефинов, состоящая из 55% V (т. кип.  $131,38^\circ$ , т. зам.  $-85,39^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4386$ ,  $d_4^{20} 0,7888$ ) и 36% VI, т. кип.  $133,58^\circ$ , т. зам.  $-91,97^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4406$ ,  $d_4^{20} 0,7941$ . Строение V доказано окислением  $\text{HCOOH}$  в 3,3,5-триметилциклопентандиол-1,2 [выход 84%, т. кип.  $120-125^\circ/7 \text{ мм}$ , т. пл.  $102,4-102,8^\circ$  (из баз.)], превращающийся при дальнейшем окислении с помощью  $\text{NaMnO}_4$  в 2,2,4-триметилдипиновую к-ту, выход 92%, т. пл.  $100,1-100,6^\circ$

(из воды). Строение VI доказано окислением  $\text{HCOOH}$  в 3,5,5-триметилциклогександиол-1,2 (выход 85%, т. кип. 124–125°/7 мм, т. пл. 58,3–58,7°), превращающийся при дальнейшем окислении  $\text{NaMnO}_4$  в 2,4,4-триметил-адипиновую к-ту, выход 63,7%, т. пл. 69,7–70,0° (из воды). Полученные к-ты циклизацией превращены в XII (выход 67%) и XIII, выход 78%. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1237.

Л. Хейфиц  
5Ж72. Получение фульвена. Thies Jeanne, Wiemann Joseph. Préparation du fulvène (note et laboratoire). «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1066 (франц.). Фульвен (I) получен следующим образом. 20 г циклопентадиена смешивают с 200 мл абс. спирта, 200 мл 40%-ного воды.  $\text{HCHO}$ , охлаждают до –15° в атмосфере  $\text{N}_2$ , добавляют за 10 мин. 12 г  $\text{KOH}$  в 100 мл спирта, перемешивают 2 часа при –10°, выливают на лед и добавляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 6. Из смеси промывкой водой удаляют спирт и остаток дважды разгоняют под вакуумом в токе  $\text{CO}_2$ , охлаждая дистиллятом сухим  $\text{CO}_2$ . Примеси отгоняют при –10°/56 мм. I собирают при 7–8°/56 мм.

В. Дашунин  
5Ж73. К химии полигалонциклопентадиенов и родственных соединений. Сообщение 17. О взаимодействии гексахлорциклопентадиена с ненасыщенными соединениями. Riemschneider R., Grabitz B.E. Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. 17. Mitt. Über die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit ungesättigten Verbindungen. «Monatsh. Chem.», 1960, 91, № 1, 22–40 (нем.). Гексахлорциклопентадиен (I) чрезвычайно энергично вступает в диеновый синтез (в качестве диеновой компоненты) с различными ненасыщ., особенно циклич., соединениями, давая кристаллич. продукты, которые могут применяться для идентификации непредельных углеводородов и их галогензамещенных спиртов, простых и сложных эфиров, ангидридов к-т и т. д. В а, содержащие реагирующие с I группы ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  и др.), не дают в этих условиях определенных продуктов р-ции. Так, олеиновая, коричная, малеиновая, фумаровая и *цис*-аконитовая к-ты,  $\alpha$ -пинен, камфен, лимонен, 1-хлорциклогексен-1, ацетоуксусный эфир и другие осмоляются при обработке I, а в случае дихлордифенилена тенденция к образованию гексахлорбензола и других соединений больше, чем к образованию аддукта диенового синтеза с I. Эквимолекулярные кол-ва I [т. кип. 60–62°/0,8 мм, 83–84°/4 мм, 115–116°/15 мм, 236–238°/760 мм, т. пл. 10,5° (из абс. сп. при –45°),  $n_D^{20}$  1,5647,  $d_4^{25}$  1,7015] и циклопентадиена смешивают при –20° и через 1 час получают 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (II), выход 94%, т. пл. >155°. При действии на II  $\text{SnCl}_4$  при –20° образуется соединение состава  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ , выход 74%, т. пл. 132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 20,0 г метилциклопентадиена в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  медленно (порциями по 10 г) прибавляют 68,2 г I, кипятят 3 часа и получают *х*-метил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (III), выход 74%, т. кип. 120–121°/0,35 мм, т. пл. 38–42°,  $n_D^{20}$  1,5593. Аналогично синтезируют следующие аддукты I (перечисляются исходный диенофил, время р-ции в час., т-ра р-ции в °C, метод конденсации (в открытом сосуде – А, в запаянной трубке – Б), аддукт, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C,  $n_D^{20}$ ): диметилциклопентадиен, 1, 150, А, *х,х'*-диметил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден, 63, 129–130/0,5, >76 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 1,5585; этилциклопентадиен, 3,80, А, *х*-этил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (IV), 82, 134–136/0,3, —, 1,5569; дилетилциклопентадиен, 1, 150, А, *х,х'*-дилетил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден, 59, 128–127/0,2, —, 1,5524; *н*-пропилциклопентадиен, 3, 81, А, *х*-*н*-пропил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (V), 84, 146–148/0,6, —, 1,5512; *н*-бутилциклопентадиен, 3, 80, А, *х*-*н*-бутил-4,5,6,7,10,

10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (VI), 80, 151–153/0,4, —, 1,5457; гексилциклопентадиен, 3, 90, А, *х*-гексил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден, 64, 162–165/0,3, —, —; циклопропилциклопентадиен, 3, 80, А, *х*-циклопропил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден, 60, 132–134/0,5, 80–90, —; циклогександиен-1,3,20,150,Б, 5,6,7,8,11,11-гексахлор-5,8-эндометилен-3,4,5,8,9,10-гексагидронафталин, 47, 130–132/0,4 94–96 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —, одновременно образуется *бис*-аддукт-1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-додекалор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,4,5,8,9,10,11,12,13,14-декагидрофенантрен, выход 34%, т. пл. 217–219° (из кислоты); циклопентен, 10, 130, Б, 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-1,4,7,8,9-гексагидроинден (VII), 87, —, >172° (из 85%-ного сп.), —; 3-(*п*-метоксифенил)циклопентен, (т. кип. 98–99°/1,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5443), 120, 70, А (или 65 час. при 120° в толуоле), 1-(4'-метоксифенил)-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-2,3,4,7,8,9-гексагидроинден, 41, 220–230/4, 100 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —; 3-(5-метил-2-метоксифенил)-циклопентен (т. кип. 135°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,5456), 60, 120, А (в толуоле), 1-(5'-метил-2-метоксифенил)-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-2,3,4,7,8,9-гексагидроинден, 43, 215–225/1, 131–132 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и из сп.-бэл.), —; 3-(3',4'-диметоксифенил)-циклопентен (т. кип. 129°/1,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5502), 65, 120, А (в толуоле), 1-(3',4'-диметоксифенил)-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-2,3,4,7,8,9-гексагидроинден, 36, 240–260/0,6, 112–113,5, —; циклогексен, 20 (кипятят), —, А (или 20, 145, Б), 5,5,7,8,11,11-гексахлор-5,8-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин (VIII), 40,5 (соответственно 75), 152–154/1,1, 78–79, —; 4-метилциклогексен, 20, 140, Б, 2-метил-5,6,7,8,11,11-гексахлор-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин, 75, 145–147/0,5, —, —; 4-этилциклогексен, 20, 140, Б, 2-этил-5,6,7,8,11,11-гексахлор-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин, 82, 160–163/0,8, —, —; 4,5-дихлорциклогексен-1, 60, 150, Б, 2,3,5,6,7,8,11,11-окталор-5,8-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин, 59, 164–166/0,4, 111–112 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —; 3,4,5,6-тетрахлорциклогексен-1 (IX), 200, 200, Б, 1,2,3,4,5,6,7,8,11,11-декалор-5,8-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин, 6, —, 171–172 (из сп.), —; диоксен, 18, 140, Б, 5,6,7,8,11,11-гексахлор-5,8-эндометилен-5,8,9,10-тетрагидробензодиоксан-1,4, —, 82–83/1, 118–120 (из 80%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (обладает дихроизмом, исчезающим при 71°), —; циклогентен, 7, 100, А, 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5,6-пентаметиленилцикло-[1,2,2'-гептен-2, 71, —, 81–82, —; *цис*-циклооктен, 7, 90, А, 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5,6-гексаметиленбицикло-[1,2,2'-гептен-2, 81, —, 84–86, —; *цис*-циклононен, 7, 90, А, 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5,6-гептаметиленбицикло-[1,2,2'-гептен-2, 85, —, 41–43, —; *цис*-циклодецен, 15, 140, А, 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5,6-гептаметиленбицикло-[1,2,2'-гептен-2, 75, —, 22, —; инден, 3, 150, Б, 1,2,3,4,14,14-гексахлор-1,4-эндометилен-1,4,10,11-тетрагидрофлуорен, 90, —, 152–154 (из лигр.), —, при обработке  $\text{Br}_2$  в кипящем  $\text{CCl}_4$  образует монобромпроизводное, т. пл. 102–103° (из сп.); дициклопентадиен (X), 6, 150, А, 5,6,7,8,11,11-гексахлор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидро-2,3-циклопентенонафталин (XI), 35, —, 154–156 (из 90%-ного сп.), —; дигидроциклопентадиен (изомеры: с т. пл. 55–56,5° и с т. кип. 82–84°/11 мм), 5, 120, А, 1,2,3,4,14,14-гексахлор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,4,5,6,7,8,10,11,12,13-декагидрофлуорен, 90, —, 100–101 (из сп.), —; 5-хлордигидроциклопентадиен, 20, 150, А, 1,2,3,4,6,14,14-гексахлор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,4,5,8,10,11,12,13-октагидрофлуорен, 87, 5, —, 116–120 (из 80%-ного сп.), —; II, 20, 135, Б, 1,2,3,4,5,6,7,8,14,15,15-додекалор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,4,5,8,10,11,12,13-октагидрофлуорен (XII), 42,5, —, 298–304 (из 90%-ного сп.), —; 4,5,6,7,10,10-гексабром-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден, 20, 135, Б, 1,2,3,4,14,14-гексабром-5,6,7,8,15,15-гексахлор-1,4; 5,8-*бис*-эндометилен-1,4,5,8,10,11,12,13-октагидрофлуорен, 41, —, >330 (из кислоты,



разл.), — Взаимодействие I с III—VI при 150° (120 час.) сопровождается отщеплением от последних алкильных остатков: так, из III получается аддукт состава  $C_{12}H_{10}Cl_{12}$  (выход 7,5%) с т. пл. 308—312° (XIII) (из кислоты). Аналогично из IV образуется XII (выход 9,5%), из V — также XII (выход 6,5%), а из VI — XIII, выход 3%. Основными продуктами р-ции I с III—VI являются маслообразные в-ва, неспособные взаимодействовать с I при дальнейшем нагревании. Кипячение (40 час.) 5 г VIII с 50 мл  $HNO_3$  ( $d$  1,40) приводит к дикарбоновой к-те с т. пл. 247—249° (выход 1 г), тогда как VIII в этих условиях не изменяется. Увеличение числа галогенных заместителей с диенофила все более затрудняет его р-цию с I: конденсация I с IX происходит лишь в очень жестких условиях, в то время как различные изомеры 1,3,4,5,6-пентахлорциклогексена и 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексена, а также декахлорциклогексен с I совершенно не реагируют. Конденсация X с I происходит по двойной связи бициклопентеновой системы; это доказывается расщеплением XI в 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-2, 3, 4, 7, 8,9-гексагидроиндандикарбоновую-1,3 к-ту, т. пл. 280°. В случае диенофилов, способных к ретродиеновой р-ции, в определенных условиях в первую очередь может протекать их конденсация с I: напр., нагревание (170 час., 120°) ангидрида бицикло-[1,2,2]-гептен-2-дикарбоновой-5,6 к-ты с I в запаянной трубке приводит к 5,6,7,8,11,11-гексахлор-1,4; 5,8-бис-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидроафидинадикарбоновой-2,3 к-те (т. пл. 279—280°), а нагревание в открытом сосуде (24 часа, 120°) диметилового или диэтилового эфира 5,6-диазабицикло-[1,2,2]-гептен-2-дикарбоновой-5,6 к-ты с I — к диметиловому или диэтиловому эфиру, 2,3-диаза-5,6,7,8,11,11-гексахлор-1,4; 5,8-бис-эндометилен-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидроафидинадикарбоновой-2,3 к-ты, т. пл., соответственно, 147 и 108°. Смесь 34,1 г I и 20,3 г сафрора нагревают 20 час. при 140° в запаянной трубке и получают аддукт состава  $C_{12}H_{10}O_2Cl_6$ , выход 7,5%, т. пл. 110—111° (из  $CH_3OH$ ). В 54,6 г I при 165° при перемешивании за 70 мин. пропускают ~35 г бутадиена и получают 1,2,3,4,7,7-гексахлор-6-винилбицикло-[1,2,2]-гептен-2 (XIV) (выход 7%, т. кип. 120—123°/2 мм) и бис-аддукт состава  $C_{12}H_8Cl_{12}$ , т. пл. 236° (из кислоты). Строение XIV подтверждается обработкой его  $Cl_2$  при 30° при освещении УФ-светом, приводящей к 1,2,3,4,7,7-гексахлор-6-( $\alpha,\beta$ -дихлорэтил)-бицикло-[1,2,2]-гептену-2 (XV) (т. кип. 144—147°/0,2 мм), синтезированному также из I и 3,4-дихлорбутена-1, и отщеплением 2HCl из боковой цепи XV при действии спирта. КОН при 40° с образованием 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлор-6-этилбицикло-[1,2,2]-гептена-2 (XVI), выход 46%, т. кип. 102—110°/2 мм. Смесь 54,6 г I и 22,5 г диизобутилена нагревают 60 час. при 140° в запаянной трубке и получают аддукт состава  $C_{12}H_{10}Cl_6$ , выход 7,2 г (неочищ.), т. кип. 126—128°/0,3 мм,  $n_D^{15}$  1,5390. Пропускание бутена-1 в I при 165° (7 час.) приводит к 1,2,3,4,7,7-гексахлор-6-этилбицикло-[1,2,2]-гептену-2 (выход 17%, т. кип. 80—83°/0,2 мм), синтезированному также гидрированием XVI. При конденсации I с фенантреном (150°, 100 час.) образуется 1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,22-тетракозахлор-1,4; 5,8; 11,14; 15,18-тетраксэндометилен-1,4,4а,4б,5,8,8а,10б,11,14,14а,14б,15,18,18а-гексадекагидротетрабенз[а,с,и,к]-фенантрен, выход 1,4%, т. пл. >300° (из кислоты). В аналогичных условиях конденсация I с нафталином приводит к небольшому кол-ву октагидро-1,4; 5,8-бис-эндометилендибенз[а,с]-нафталина (т. пл. 160° (из  $CH_3OH$ -метилэтилкетона)) и бис-аддукта-1, 2, 3, 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,18,19,20,20-тетракозахлор-1,4; 5,8; 9,12; 13,16-тетракс-эн-1,2,3,4,5,6,7,8,13,13,14,14-додекахлор-1,4а,4б,5,8,8а,12б-дометилен-1,4а,4б,5,8,8а,8б,9,12,12а,12б,13,16,16а,16б-гексадекагидротетрабенз[а,с,и,к]-нафталина, т. пл. 216° (из лигн.). При р-ции I с антраценом получают 1,2,3,4,5,6,7,8,15,15,16,16-додекахлор-1,4; 5,8-бис-эндо-

метилен-1,4,4а,4б,5,8,8а,14б-октагидродибенз[а,с]-антрацен (т. пл. 240°) и 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,16,17,19,19,20,21,21,22,22-тетракозахлор-1,4; 5,8; 10,13; 14,17-тетракс-эндометилен-1,4,4а,4б,5,8,8а,9б,10,13,13а,13б,14,17,17а,18б-гексадекагидротетрабенз[а,с,и,к]-антрацен. Взаимодействие I с фенилциклопентадиеном приводит к  $\alpha$ -фенил-4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидриндену, т. пл. 100°. Сообщение 16, Naturforsch (в печати); сообщение 15, РЖХим, 1960, № 17, 69454.

В. Андреев  
5Ж74. Получение некоторых циклических ацеталей диастереомерных пентадиолов-2,3. Risseghem Hortense van. Préparation de quelques acétals cycliques des pentanediols-2,3 diastéréoisomères. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1192—1195 (франц.). Взаимодействием эритро-пентадиола-2,3 (эритро-I) и трео-I с альдегидами и кетонами в присутствии HCl получены циклич. ацетали или кетали — производные 1,3-диоксациклопентана (II). Перечисляются I, карбонильное соединение, циклич. кеталь, выход в %, т. кип. °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ : эритро-I,  $CH_3COCH_3$ , 2, (2,4)-триметил-(5)-этил-II (в скобках указаны заместители, расположенные по одну сторону цикла II), 46, 139—140, 1,4100, 0,8924; трео-I,  $CH_3COCH_3$ , 2, (2,4)-триметил-(5)-этил-II, 81, 131,2—132,2, 1,4035, 0,8772; эритро-I,  $(C_2H_5)_2CO$ , (4)-метил-2, (2,5)-триметил-II, 50, 182—183, 1,4250, 0,8936; трео-I,  $(C_2H_5)_2CO$ , 4-метил-2, (2,5)-триметил-II, 82, 173,3—174,3, 1,4185, 0,8846. Продукты р-ции I с кетонами не симметричного строения и с альдегидами представляют, возможно, смеси стереоизомеров. Перечисляются I, карбонильное соединение, возможные компоненты продукта р-ции, выход в %, т. кип. °C,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ : эритро-I,  $CH_3COC_2H_5$ , 2, (4)-диметил-(2,5)-диэтил-II и (2,4)-диметил-2, (5)-диэтил-II, 47, 161—163, 1,4201, 0,9003; трео-I,  $CH_3COC_2H_5$ , 2, 4-метил-2, (5)-диэтил-II и (2,4)-диметил-2, (5)-диэтил-II, 83, 152,5—153,5, 1,4120, 0,8837; эритро-I,  $CH_3COC_2H_5$ , 2, (4)-диметил-(5)-этил-(2)-пропил-II и (2,4)-диметил-(5)-этил-2-пропил-II, 57, 182,5—185, 1,4230, 0,8916; трео-I,  $CH_3COC_2H_5$ , 2, 4-метил-2, (5)-этил-(2)-пропил-II и (2,4)-диметил-(5)-этил-2-пропил-II, 77, 173—174, 1,4160, 0,8775; эритро-I,  $iso-C_3H_7COCH_3$ , 2, (4)-диметил-(5)-этил-(2)-изопропил-II и (2,4)-диметил-(5)-этил-2-изопропил-II, 55, 176,5—178,3, 1,4231, 0,8950; эритро-I,  $C_2H_5CHO$ , (4)-метил-2, (5)-диэтил-II и (4)-метил-2, (5)-диэтил-II, 65, 152—154, 1,4171, 0,9044; трео-I,  $C_2H_5CHO$ , 4-метил-2, (5)-диэтил-II и 4-метил-2, (5)-диэтил-II, 82, 145—147, 1,4150, 0,8904; эритро-I,  $C_2H_5CHO$ , (4)-метил-(5)-этил-2-пропил-II и (4)-метил-(5)-этил-(2)-пропил-II, 74, 173,5—178, 1,4228, 0,8952; трео-I,  $C_2H_5CHO$ , 4-метил-(5)-этил-2-пропил-II и 4-метил-(5)-этил-(2)-пропил-II, 80, 169—172, 1,4171, 0,8862. При образовании кеталей и ацеталей трео- и эритро-I должны находиться в конформациях с копланарным расположением OH-групп, однако поскольку для трео-I такая конформация является более устойчивой, этот изомер образует кетали и ацетали легче, чем эритро-I. Взаимодействием трео- и эритро-I с  $C_6H_5NCO$  получен бисфенилуретан трео-I, т. пл. 160°, и бисфенилуретан эритро-I, т. пл. 186°. Приведены кривые ИК-спектров ацеталей и кеталей трео- и эритро-I. В. Дашунин

5Ж75. Некоторые производные циклопентанона. Сообщение III. Massioni Antonio, Marongiu Enrica, Orru Laurino. Alcuni derivati del ciclo-pentanone. Nota III, «Ann. chimica», 1960, 50, № 3-4, 543—547 (итал.). Конденсацией циклопентанона (I) с пипероналем, коричным и салициловым альдегидами (IIа—в) получены, в зависимости от условий и соотношения реагентов, моно- и димеры, продукты (IIIа—в) и (IV—в). Взаимодействием IIIа с ароматич. альдегидами синтезированы смешанные кетоны (Va—ж). Конденсируют I с 1 экв IIа в присутствии 0,36%-ного р-ра КОН при ~20° и получают IIIа, т. пл. 96—97° (из сл.); семикарбазон (СК), т. пл. 225—226°. Аналогично получают некристаллизующий IIб; СК.

т. пл. 25°  
р-ре КО  
стый пр  
лучают  
денсир  
присутст

ша R =  
=  $HOCH_2$ ,  
=  $CH_2$ , в I  
в R =  $C_6H_5$ ,  
( $CH_3O$ ), C

HCl и по  
в °C): Г  
(бэл.). См  
от 1 час  
чают с  
а, 194; г,  
Приведен  
привые У  
РЖХим,  
5Ж76.  
новой гру  
не-3,5-ди  
Amer. Ch  
Конденса  
в абс. (С  
1 час) п  
(III), вы  
в среде л  
злет 42%  
ниперид

ветствен  
(IV). Изу  
основани  
и конден  
ся эполя  
ваний и п  
действие  
приводит  
237° Р-ци  
~20° пр  
(из бэл.).  
УФ-спект  
и  $H_2SO_4$   
ву (VI)  
центрион  
из эф.) и  
ислены де  
III, VI, в  
Сообщени

5Ж77.  
метрич  
а А. И.  
1297—1298  
двенофи  
ненность  
срена с н  
и кетон  
тующей  
ряд  
в скобка  
нов). Пере  
ара-и м

207(21)

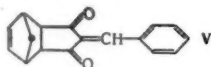
т. пл. 250°. Эквимолярную смесь I и II в 0,36%-ном р-ре КОН медленно перегоняют в вакууме, маслянистый продукт кипятят с водой и по охлаждению получают III, т. пл. 104–105°; СК, т. пл. 233–234°. Конденсируют I и II в молярном соотношении 1:2 в присутствии 10%-ного р-ра КОН,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  или сухого



IIIa:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; IVa:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Va:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vb:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vc:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vd:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Ve:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vf:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vg:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vh:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vi:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vj:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vk:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vl:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vm:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vn:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vo:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vp:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vq:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vr:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vs:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vt:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vu:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vv:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vw:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vx:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vy:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ; Vz:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ .

IIIa и получают (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °C): IVa, 252–253; б, 223; в, 192–193 (все из сп. бал.). Смесь IIIa и эфирного р-ра альдегида нагревают 1 час в присутствии 10%-ного р-ра КОН и получают с выходом ~100% Va, 204–205; б, 183–184; в, 191; г, 174–175; д, 163–166; е, 196–197; ж, 179–180. Приведены λ(макс.) синтезированных соединений и кривые УФ-спектров IIIa, IVa и Ve. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 12, 47557.

Д. Витковский  
5Ж76. Циклопентендион-3,5. III. Реакции метиленовой группы. De Ruy C. H., Wells P. R. Cyclopentenedione-3,5-dione. III. Reactions of the methylene group. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2909–2913 (англ.). Конденсация циклопентендиона-3,5 (I) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (II) в ас.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в присутствии эфира  $\text{BF}_3$  (кипятит 1 час) приводит к 4-бензилиденциклопентендиону-3,5 (III), выход 52%, т. пл. 146–146,5° (из водн. ацетона); в среде лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выход III составляет 42%. При проведении этой р-ции в присутствии пиридина или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  выход III снижается (соот-



ветственно 22 и 5%) ввиду образования полимера III (IV). Изучена кинетика образования IV в присутствии оснований. Показано, что при р-циях полимеризации и конденсации I первоначальным продуктом является еволит-анион. III неустойчив в присутствии оснований и при действии р-ра NaOH дает II и IV. Взаимодействие III с 2,4-динитрофенилгидразом в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  приводит к 2,4-динитрофенилгидразону II, т. пл. 236–237°. Р-ция III с циклопентендиеном в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (24 часа при ~20°) приводит к аддукту (V), выход 57%, т. пл. 180° (из бал.), строение которого доказано данными ИК- и УФ-спектров. Взаимодействие I с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  и  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4$  приводит соответственно к 4-фенилгидразону (VI) и 4- $n$ -нитрофенилгидразону (VII) циклопентендиона-3,4,5, выходы 90 и 96%, т. пл. 148 (разл.) и 230° (разл.; из ацетона) соответственно. Приведены данные ИК-спектров III, V–VII, УФ-спектров III, VI, VII, а также кривые УФ-спектров I, III и VI. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 19, 77286.

Б. Бархаш  
5Ж77. Диеновые конденсации изопрена с несимметричными диенофилами. Титов Ю. А., Кузнецов А. И. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1297–1298. С целью уточнения влияния заместителей на диенофильность типа  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  на структурную направленность диенового синтеза изучена конденсация изопрена с пиротриеном (I), стиролом (II) и метилвинилкетонами (III). Установлено, что по своей ориентирующей способности эти заместители располагаются в ряд  $\text{NO}_2$  (3,7:1) >  $\text{C}_6\text{H}_5$  (3,5:1) >  $\text{COCH}_3$  (2,3:1). На скобках указано соотношение пара- и мета-аддуктов. Перечисляются диенофил, выход аддукта (смесь пара- и мета-изомеров) в %, т. кип. °C/мм,  $n_D^{20}$ : I,

47, 113–116/25, 1,4820; II, 31, 120–122/10, 1,5356; III, 81, 99–102/30, 1,4710.

Л. Хейфиц  
5Ж78. Аутоокисление производных циклогексенов. Влияние природы заместителей в молекуле замещенного циклогексена на его окисление. Азаноуская М. М. Азаноуская В. А. Аутоокисление вытворных циклогексенов. Уплну природы замашчальникау у малекуле замашчанана циклагексену на яго акисленне. «Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н.», 1960, № 2, 55–62 (белорусск.). При аутоокислении однозамещ. производных циклогексена-1 (I): Циклогексен-1-ола-3 (II), уксуснокислого (III) и безазойнокислого эфира II (IV), уксуснокислого эфира циклогексен-1-ола-1 (V), этилциклогексенилового (VI) и дициклогексенилового эфира (VII), 3-бром-1 (VIII) и 3-амино-1 (IX) — от природы заместителей зависит скорость окисления и образование гидроперексидов (ГП). Алкоксильные группы способствуют окислению, а сложнэфирные группировки, OH-, NH<sub>2</sub>-группы и галогиды тормозят окисление С-атомов. По скорости окисления производные I размещаются в ряд: V и VI > I > III > IV > II > VIII и IX. При окислении III и IV НОО-группа входит в пара- или мета-положение к заместителю; при окислении VI и VII — главным образом к С-атому, несущему заместитель. Окисление проводят О<sub>2</sub> при 50–60° в присутствии инициаторов [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Co, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Mn (X), резината Mn] или без них при встряхивании (контроль окисления по объему поглощенного О<sub>2</sub>) или при барботировании О<sub>2</sub> (контроль титрованием йодометрич. методом). Получаемые ГП без выделения действием Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> превращают в окисодинения. 100 г V [т. кип. 78°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4590,  $d_4^{20}$  1,0093; синтезирован нагреванием циклогексанона с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COONa] окисляют при 60° пропусканием О<sub>2</sub> со скоростью 30 мл/мин в присутствии 0,5% X, добавляемого порциями через каждые 6 час.; через 30 час. (конца ГП достигает 12%) прибавляют р-р Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, эфиром извлекают 80,8% (в расчете на окисленный V) 3-окси-V, т. кип. 99°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4628,  $d_4^{20}$  1,0944. 46 г VII (т. кип. 80,5–81°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5009,  $d_4^{20}$  0,9739; синтезирован из II с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80°) окисляют пропусканием О<sub>2</sub> (30–40 мл/мин); через 20 час. (конца ГП 43%) охлаждают, прибавляют 20 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в 60 мл воды, эфиром извлекают 9 г II, по-видимому, нечистый эфир I-диола-3,6, т. кип. 135–138°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5110,  $d_4^{20}$  1,0862, и I-он-3, семикарбазон, т. пл. 161–162°. Аналогично окисляют (приводятся исходные в-во, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ): I, 83–84/760, 1,4470, 0,8132, II, 56–57,5/4 и 68–69/9, 1,4860, 0,9872; III, 78,5–79/20, —, —, 4-окси-III, 93–94/05, 1,4849, 1,1280; IV, 145–145,5/5, 1,5389, —, 4-окси-IV, 158–160/1, 1,5522, 1,1666; VI, 154,5–155/5, 1,4592, —, CH<sub>3</sub>CHO, —, —, —. Окислению подвергается также метилциклогексениловый эфир, т. кип. 35–36,5°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4560,  $d_4^{20}$  0,9120.

В. Скородумов  
5Ж79. Цис- и транс-1,1,3-триметилциклогексанол-5 (замечания к работе Алкони: «О стереохимии дигидроизофорола»). Wicker R. J. cis- and trans-1,1,3-Trimethylcyclohexanol-(5). (Bemerkungen zur Arbeit von I. Alkonyi: «Zur Stereochemie der Dihydroisophorole». «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1448–1450 (нем.).) — Опровергается мнение (РЖХим, 1959, № 18, 64391) о том, что каталитич. гидрирование изофорола и дигидроизофорола независимо от условий приводит к транс-1,1,3-триметилциклогексанолу-5 (транс-I). Показано, что соотношение цис- и транс-I меняется в широких пределах в зависимости от т-ры гидрирования и катализатора (Ni или Pt). Утверждается, что полученные ранее цис- и транс-I (см. ссылку) выше не были чистыми.

В. Дашунин  
5Ж80. Цис- и транс-1,1,3-триметилциклогексанол-5. Возражение на замечание Веккера. Alkonyi. cis- and trans-1,1,3-Trimethylcyclohexanol-(5). Entgegnung

zu den obigen Bemerkungen von R. J. Wicker. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1449—1450 (нем.).—Опровергается утверждение (см. реф. 5Ж79), что полученный автором образец *транс*-1,1,3-триметилциклогексанол-5 (*транс*-I) был нечистым. Отмечается, что образование *транс*-I при гидрировании дигидроизофорона имеет место лишь при  $\sim 20^\circ$ , в то время как при  $130^\circ$  образуется *цис*-I.

В. Дашунин

**5Ж81.** Каталитическая дегидрогенизация циклогексанола. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 3, 578—580.—Изучена кинетика дегидрогенизации циклогексанола (I) в циклогексанон (II) на смешанном окисном катализаторе в проточной системе. Определены относительные адсорбционные коэф. II, константы скорости р-ции и из эксперим. данных найдены энергия активации (18,2 ккал/моль,  $\lg K_0$  7,24), изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении молекул I молекулами II с активных центров дегидрогенизации. Показано, что с повышением т-ры с 333 до  $360^\circ$  и с увеличением скорости пропускания спирта до 3,1—3,94 л на 1 л катализатора в час степень превращения I возрастает с 67,9 до 88,2%. Выходы II при этом соответственно составляют 97,4 и 94,4% на прореагировавший I. Одновременно образуется 1-циклогексилденциклогексанон (оксим, т. пл. 146—147°) в кол-ве от 1,7 до 3,3 вес. %. Разработанный метод может представить практич. интерес.

Л. Хейфид

**5Ж82.** Получение некоторых диаминотрополонов. Nozoe Tetsuo, Kitahara Yoshio, Doi Kozo, Takahashi Masa-aki. «Tohoku дайгаку хисуй эки какаку кэнкюсё хококу, Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solut. Tohoku Univ.», 1959, 9, № 1, 7—17 (японск.; реф. англ.).—Синтезированы 3,7-диаминотрополон (I), 3,7-диамино-5-бромтрополон (II), 3,7-диамино-5-нитротрополон (III) и 3,5-диаминотрополон (IV). I—IV превращаются в оксазол-[5,4-*b*]-трополон при нагревании с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . 3,1 г Cu-соли 3,7-дибромтрополон-а, 12,5 г K-соли *n*-толуолсульфонамида и 50 мг порошка Cu в 30 мл пиридина кипятят 15 час., добавляют 200 мл воды, подкисляют конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по конго), извлекают 1 л  $\text{CHCl}_3$ , вытяжку обрабатывают  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтрат упаривают, получают 2,8 г 3,7-ди-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а, т. пл. 250—252° (из смеси  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетон). 2,7 г полученного продукта нагревают 1 час ( $50^\circ$ ) с 15 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , извлекают 48 час.  $\text{CHCl}_3$ , упаривают вытяжку, возгоняют в вакууме, получают 0,65 г I, т. пл. 132—133° (из бал.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично (кипчение 2 часа) из 3 г Cu-соли 2-амино-7-бромтрополон-а получают 1,3 г 3-амино-7-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а, т. пл. 167—168°, и из него I. Из 4 г Cu-соли 3,5,7-трибромтрополон-а аналогично I (без выделения толуолсульфонильного производного в чистом виде) получено 0,6 г 3-амино-5,7-дибромтрополон-а (после нейтр-ции гидролизата до pH 5 посредством  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), т. пл. 238°, и 0,2 г II, т. пл. 190—191° (из этилацетата), выделен после нейтр-ции гидролизата до pH 7 экстракцией  $\text{CHCl}_3$  в течение 5 час. Из 3,6 г Cu-соли 3,7-дибром-5-нитротрополон-а (кипчение 10 час.) получено 2 г 3,7-ди-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а и из него 0,4 г III, т. пл. 211° (разл.; из ацетона); из 3,1 г Cu-соли 3,5-дибромтрополон-а (кипчение 10 час.) 2,1 г 3-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а, т. пл. 194—196°. К 1,5 г 3-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а (V) в 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют при  $20^\circ$  0,3 мл дымящей  $\text{HNO}_3$ , через 2 часа получают 3-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-5-нитротрополон, выход 0,7 г, т. пл. 242—246°, гидролиз его конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50°, 30 мин.) дал 0,4 г 3-амино-5-нитротрополон (VI), т. пл. 204° (разл.; из этилацетата). При добавлении 20 мл  $\text{NaNO}_2$  в 0,5 мл воды к 45 мг VI в 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\sim 20^\circ$ , 1 час) получена 5-нитросалициловая к-та, т. пл. 226—227° (из разб.

$\text{CH}_3\text{OH}$ ). Гидрирование 0,18 г VI в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 20 мг 5%-ного Pd/C дало 0,07 г IV, т. пл. 177° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К 2,9 г V в 50 мл пиридина при охлаждении добавляют фенилдиазонийхлорид (из 1 г анилина), подкисляют разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получают 5-фенилазо-3-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон, т. пл. 219—219,5° (из этилацетата); гидрирование 0,74 г полученного продукта в 20 мл этилацетата и 10 мл спирта с 0,24 г 5%-ного Pd/C дало 0,38 г 3-*n*-толуолсульфонилиаминотрополон-а, т. пл. 175—176° (из сп.-ацетона), гидролиз 0,3 г которого дал 0,07 г IV. 1,4 г 3-аминотрополон-а в 4,5 мл пиридина ацетируют 2 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  ( $\sim 20^\circ$ , 2 часа), разбавляют 50 мл воды, на другой день подкисляют 6 н.  $\text{HCl}$ ,  $\text{CHCl}_3$  извлекают 1,6 г 3-ацетиламинотрополон-а, т. пл. 106—107° (из бzl.), 0,9 г его превращают обычным путем (см. выше) в 3-ацетиламино-5-фенилазотрополон, выход 1,4 г, т. пл. 185° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); гидрирование 3,4 г азопроизводного, как описано выше, привело к 3-ацетиламино-5-аминотрополону, выход 1,58 г, т. пл.  $> 270^\circ$  (из диоксана). Гидролиз 1 г полученного продукта дал 0,47 г IV. Аминотрополон-а кипятят 2 часа с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , остаток после отгонки летучих частей возгоняют в вакууме, получают (даны исходный продукт, конечный продукт, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): I, 1,7-ацетиламино-2-метилоксазол-[5,4-*b*]-трополон (VII), 201—202 (из бzl.); II, 7-ацетиламино-5-бром-2-метилоксазол-[5,4-*b*]-трополон (VIII), 264—265 (из этилацетата); III, 7-ацетиламино-2-метил-5-нитрооксазол-[5,4-*b*]-трополон (IX), 258 (разл.; из этилацетата); IV, 5-ацетиламино-2-метилоксазол-[5,4-*b*]-трополон (X),  $> 270$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 3-амино-5-нитротрополон (XI), 2-метил-3-нитрооксазол-[5,4-*b*]-трополон (XII), 202 (разл.; из этилацетата), 0,1 г XII в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  гидрируют с 10 мг 5%-ного Pd/C, получают 65 мг 5-амино-2-метилоксазол-[5,4-*b*]-трополон-а, т. пл.  $> 270^\circ$  (из этилацетата). Приведены кривые УФ-спектров I—IV, VII—XII и 5-амино-2-метилоксазол-[5,4-*b*]-трополон-а. Л. Яновский

**5Ж83.** 2-окса-1,2-дигидродидециклопентадиен. Culbertson Chieita F., Seward John H., Wilder Pelham, Jr. 2-окса-1,2-dihydrodicyclopentadiene, «Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2541—2547 (англ.).—Показано, что 2-окса-1,2-дигидро-эндо-дидециклопентадиен (эндо-I) при обработке кислотными реагентами в отличие от эндо-дидециклопентадиена (эндо-II), легко полимеризующегося в этих условиях с образованием производных эндо-II, дает производные эндо-конфигурации. Восстановление ангидрида эндо-*цис*-бицикло-[1,2,2]-гептен-2-дикарбоновой-5,6-к-ты (эндо-III)  $\text{LiAlH}_4$  приводит к эндо-*цис*-5,6-диксиметилбицикло-[1,2,2]-гептену-2 (эндо-IV) [выход 74%, т. пл. 85—86° (из нитроэтана или из эф.); аддукт с фенилазидом (V), т. пл. 165,5—167°; *бис*-тозилат, т. пл. 90—90,5°; *бис*-*n*-бромбензолсульфонат, т. пл. 138,5—139° (из разб. сп.)]. При гидрировании над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) образующему эндо-*цис*-5,6-диксиметилбицикло-[1,2,2]-гептану, выход 97%, т. пл. 65—66° (из эф.); *бис*-*n*-бромбензолсульфонат, т. пл. 162—162,5° (из разб. сп.). К р-ру 15,4 г эндо-IV в 50 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  прибавляют 20 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  нагревают до  $100^\circ$  и получают эндо-I 75%-ной чистоты (выход 88%), который удается очистить лишь частично перегонкой с паром или в вакууме, т. пл. 85—90° аддукт с V, т. пл. 178—179° (из абс. сп.). Аналогично восстановление экзо-III  $\text{LiAlH}_4$  приводит к экзо-IV (выход 89%, т. кип. 114—116°/0,6 мм), при действии  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  превращающемся в экзо-I, выход 50%, т. кип. 86—88°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4960; аддукт с V, т. пл. 127—128° (из ацетона). Смесь 6,8 г эндо-I, 6 мл толуола и 17,1 мл 47,8%-ной  $\text{HBr}$  кипятят 3 часа, нейтрализуют содой и после экстрагирования и перегонки получают 9-экзо-бром-2-оксатетрагидро-эндо-дидециклопентадиен (эндо-VI), выход 50%, т. кип. 83—84°/0,5 мм,  $n_D^{25}$  1,5361. Конфигурация эндо-VI доказывается дегидробромированием (смесь 2,17 г эндо-VI и р-р 2,24 г KOH в 10 мл абс. спирта кипятят 12 час.) в смеси



ный *эндо*-I, выход 47%. Однако при присоединении HBr к *эндо*-I происходит его частичная изомеризация, что устанавливается дегидробромированием неочищ. *эндо*-VI, приводящим к *эндо*-I, выход 54%, содержащему 17% *экзо*-I. При присоединении HBr к *экзо*-I получают чистый *экзо*-VI, выход 57%, т. кип. 83–84°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,5325, конфигурация которого доказывалась дегидробромированием в исходный *экзо*-I, выход 53%. Аналогично при присоединении HCl к *эндо*-I (смесь 13,6 г *эндо*-I, 15 мл гексана и 20 г конц. HCl кипятят 5 час.) образуется 9-*экзо*-хлор-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиен (VII), выход 55%, т. кип. 90–92°/0,325 мм,  $n_D^{20}$  1,5135. Конфигурация VII подтверждена дегидрохлорированием в *эндо*-I, выход 7%. Смесь 20 мл гексана, 0,8 г 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 20,0 г *эндо*-I кипятят 5 час. и получают 9-*экзо*-ацетокси-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиен (*эндо*-VIII), выход 70%, т. кип. 110–112°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4871 и неизменный *эндо*-I, выход 5%. Гидролиз *эндо*-VIII (смесь 28 г КОН, 50 мл спирта, 50 мл воды и 11,8 г *эндо*-VIII нагревают до кипения и оставляют на ~12 час. при ~20°) приводит к 9-*экзо*-оксис-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиену (*эндо*-IX), выход 70%, т. кип. 100–102°/0,4 мм, 104–106°/0,5 мм; *n*-нитробензоат, т. пл. 150,5–152,5° (из CH<sub>3</sub>OH). Конфигурация *эндо*-IX, а, следовательно, и *эндо*-VIII, устанавливается переводением *эндо*-IX в VII действием SOCl<sub>2</sub> (кипятят 1 час.). К р-ру 13 г *эндо*-IX в 25 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH при 40° при перемешивании прибавляют р-р 8,0 г CrO<sub>3</sub> в 25 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 100 мл воды, выдерживают ~12 час. при ~20°, нагревают 1 час при ~100° и получают 9-кето-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиен (*эндо*-X), выход 62%, т. кип. 105–106°/3 мм; динитрофенилгидразон (*эндо*-XI), т. пл. 181,5–182° (из сп.-этилацетата). Конфигурация *эндо*-X доказывалась его стереоспецифич. синтезом из *эндо*-I. К р-ру смеси 1,36 г *эндо*-I, 1,25 г изоамилнитрита, 1 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 1 мл спирта по каплям прибавляют р-р 1 мл конц. HCl в 1 мл спирта и получают димерный продукт присоединения NOCl к *эндо*-I (*эндо*-XII), выход 75%, т. пл. 187,5–188,5°. Аналогично синтезируют *экзо*-XII, т. пл. 169–170°. Суспензию 30 г *эндо*-XII в 200 мл *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH кипятят, перемешивая до полного растворения, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают кипящим лигровым и получают оксим 10-хлор-9-кето-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиена, выход 38%, т. пл. 145–147° (из хлф.). Аналогичным образом кипятят 10 г *эндо*-XII с *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, к реакционной смеси прибавляют 25 мл абс. спирта, 12,5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 6 г Zn, кипятят 5 час., упаривают, экстрагируют и из остатка после упаривания экстракта, выход 9,2%; выделяют XI. Смесь 10,8 г *экзо*-I, 25 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 1 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кипятят 15 час. и получают *экзо*-VIII, выход 87%, т. кип. 85–87°/0,35 мм,  $n_D^{20}$  1,4858, при гидролизе (см. выше) дающий *экзо*-IX, выход 75%, т. кип. 95–97°/0,7 мм,  $n_D^{20}$  1,5120; *n*-нитробензоат, т. пл. 122–124°. Окисление *экзо*-IX CrO<sub>3</sub> в разб. CH<sub>3</sub>COOH (см. выше) приводит к *экзо*-X, выход 25%, т. кип. 79–80°/0,6 мм,  $n_D^{20}$  1,5032; *экзо*-XI, т. пл. 186–187° (из сп.). В отличие от *эндо*-II, который реагирует с HCOOH в отсутствие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с колич. выходом (кипятят 5 час.) (Bergmann F., Jarpe H., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 69, 1826), кипячение (20 час.) смеси 7,5 г *эндо*-I и 5 г 98%-ной HCOOH приводит к 9-формоксис-2-оксатетрагидродидициклопентадиену с выходом лишь 23,2%, т. кип. 92–94°/0,25 мм,  $n_D^{20}$  1,4944. К р-ру 3,4 г *эндо*-I в 3 мл гексана прибавляют р-р 2,5 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 7,5 мл воды, кипятят 5 час., экстрагируют и получают *эндо*-IX, выход 49%. Неочищ. *эндо*-IX, синтезированный этим путем, содержит небольшое кол-во *экзо*-IX; это было установлено окислением его CrO<sub>3</sub> в смесь *эндо*-X и *экзо*-X, из которой выделяют *экзо*-XI. Превращение неочищ. продукта гидратации *эндо*-I в соответствующий неочищ. VII действием SOCl<sub>2</sub> и

последующее дегидрохлорирование приводят к исходному *эндо*-I, присутствия в котором *экзо*-I обнаружить не удалось. К 6,5 г CH<sub>3</sub>OH при т-ре 5–20° прибавляют 3,0 г 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а затем 13,6 г *эндо*-I, кипятят 5 час. и получают 9-*экзо*-метоксис-2-оксатетрагидро-*эндо*-дициклопентадиен (XIII), выход 70,5%, т. кип. 99–101°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4880. Конфигурация XIII доказывалась его синтезом из *эндо*-IX. К суспензии 1,6 г мелко раздробленного K в 30 мл толуола осторожно прибавляют р-р 5,2 г *эндо*-IX в 10 мл толуола, кипятят, перемешивая 2 часа, по каплям прибавляют 6,4 г CH<sub>3</sub>J, фильтруют, прибавляют воду и получают XIII, выход 81%. К 13,6 г *эндо*-I при перемешивании медленно прибавляют *n*-тиокрезол, после окончания *экзо*-термич. р-ции нагревают ~12 час. при 75° и получают 9-*n*-тиокрезил-2-оксатетрагидродидициклопентадиен, выход 78%, т. кип. 148–150°/0,35 мм, т. пл. 72,0–72,5° (из CH<sub>3</sub>OH); при действии 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в смеси CH<sub>3</sub>COOH и (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O образует соответствующий сульфоксид, выход 96%, т. пл. 164–166° (из CH<sub>3</sub>OH). Смесь 13,6 г *эндо*-I и 9,4 г фенола по каплям прибавляют к 2,0 г 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 0°, перемешивают 2 часа, выливают в воду и получают 9-феноксис-2-оксатетрагидродидициклопентадиен, выход 9%, т. кип. 122–124°/0,25 мм, т. пл. 62,5–64,5° (из CH<sub>3</sub>OH). К р-ру 10 г *эндо*-I в 40 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют р-р 12 г Br<sub>2</sub> в 30 мл CHCl<sub>3</sub>, продукт р-ции при охлаждении обрабатывают абс. спиртом и получают дибромид состава C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O, выход 58%, т. кип. 118–120°/0,3 мм, т. пл. 101–102° (из нитроэтана). Устойчивость системы *эндо*-I к перегруппировкам авторы объясняют сближенностью в ней O-атома и двойной связи. В результате взаимодействия π-облака двойной связи с несвязанной 2p-орбиталью O-атома и H+ образуется стабильный неклассич. ион (XIV); доно-



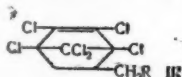
ром H+ является H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или соответствующий кислотный реагент. Нуклеофильные реагенты должны подходить к такому иону с *экзо*-стороны, приводя к образованию 9-*экзо*-производных. Приведен ИК-спектр *эндо*-X.

В. Андреев  
5Ж84. Термическая перегруппировка 5-метиленицикло-[2,2,1]-гептена-2. Matteson Donald S., Drysdale J. J., Sharkey W. H. Thermal rearrangement of 5-methylenebicyclo-[2,2,1]-hept-2-ene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2853–2857 (англ.).—Пиролиз 5-метиленицикло-[2,2,1]-гептена-2 (I) (660–690° при 1–5 мм) приводит к смеси продуктов, из которой после фракционирования разгонки выделены циклопентадиен и аллен с общим выходом 50%, 3-метиленициклопентадиен-1,4 (II) (выход 9%, т. кип. 54–57°/30,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5443), 3-метиленициклопентадиен-1,5 (III) (выход 7%, т. кип. 51°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,5205), 3-метилени-5-винилциклопентен (IV) (выход 6%, т. кип. 51°/65 мм,  $n_D^{20}$  1,4887), 3,5-диметиленициклопентен (выход 6%,  $n_D^{20}$  1,5119), *m*-ксилон (V) и *o*-ксилон (VI) (выходы соответственно 3 и 0,7%) и 7-метиленициклопентадиен-1,3,5 (VII). Очистка II от примеси V достигается превращением II при действии Br<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 1-бромметил-3,6,7-трибромциклопентен (VIII), выход 49%, т. пл. 125–128° (из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>); дегбромирование VIII при нагревании с Zn-пылью и CaCO<sub>3</sub> в *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH приводит к II, выход 73%. Очистка III от примеси VI основана на образовании водорастворимого комплекса III с AgNO<sub>3</sub> и вымывании VI пентамом. Строение II и III доказано данными ИК- и УФ-спектров (в случае III также данными спектра ядерного магнитного резонанса), а также гидрированием II и III над Pt в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH до метилциклопентана, выходы соответственно 35 и 40%,

т. кип. 134—136°,  $n_D^{25}$  1,4385. Р-ция тетрацианоэтилена с II в толуоле приводит к 2,3-тетрацианоспиро-[3,6]-декадиену-4,8 (IX), выход 25%, т. пл. 165—170°, при аналогичной р-ции из III получен 2,3-тетрацианоспиро-[3,6]-декадиен-6,8, или 2,3-тетрацианоспиро-[3,6]-декадиен-5,7 (X) с выходом 83%, т. пл. 115—116° (из эфептана). Строение IV доказано данными ИК- и УФ-спектров, а также гидрированием над Pt в  $C_2H_5OH$  до смеси *цис*- и *транс*-1-метил-3-этилциклопентанов, выход 64%, т. кип. 120,5—121°,  $n_D^{25}$  1,4177—1,4186. VII получен при дегидрировании смеси II и III (490° при 1 мм) над  $CrO_3 + Al_2O_3$  (обработанного р-ром КОН в  $CH_3OH$ ) в присутствии  $C_3H_5N$  с выходом 0,9%, а также спиролизом I (650—675° при 2 мм) над 1%-ным Pt/C, выход 0,1%. Р-ция VII с метиловым эфиром ацетиленидикарбонной к-ты приводит к 1,2-дикарбоксиметоксиазулену. Приведены данные ИК-спектров II—IV, VIII—X и УФ-спектров II—IV, IX и X.

В. Бархат

5Ж85. Аддукты Дильса — Альдера гексахлорциклопентадиена с аллилоксиалканолами. Roberts Carleton W., Haigh Daniel H. Diels — Alder adducts of hexachlorocyclopentadiene with allyloxyalkanols. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1228—1229 (англ.). — С целью изучения инсектицидной и гербицидной активности осуществлена диеновая конденсация гексахлорциклопентадиена (I) с аллилоксиалканолами общей ф-лы  $CH_2=CHCH_2OR$  (II), которые получены взаимодействием  $CH_2=CHCH_2OH$  с окисью этилена, окисью бутылена-1 и окисью стирола. Перечисляются R в II, т. кип. °C/мм и  $n_D^{25}$ :  $CH_2CH_2OH$ , 56/10, 1,4326;  $(CH_2CH_2O)_2H$ , 106/10, 1,4445;  $CH_2CH_2ONHC_2H_5$ , 95/60, 1,4312;  $CH_2CH_2ON(C_2H_5)_2$ , 125/10, 1,5193. При кипячении I с II в ксилоле (~20 час.) получены аддукты общей ф-лы



(III). Перечисляются R в III, выход в %, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{25}$ :  $OSCH_2CH_2OH$ , 72, 167/0,3, 1,5446;  $O(CH_2CH_2O)_2H$ , 75, 185/0,2, 1,5335;  $OSCH_2CH_2ONHC_2H_5$ , 62, 164/0,2, 1,5319;  $OSCH_2CH_2ON(C_2H_5)_2$ , 42, 250/0,8, 1,5673. III с R =  $OSCH_2CH_2OH$  и R =  $O(CH_2CH_2O)_2H$  обладают выраженной инсектицидной и гербицидной активностью, а также ингибирующим действием против *S. aureus*.

Л. Хейфц

5Ж86. Спиро-(циклогексан-1,9'-флуорен)-он-4 и некоторые 4-аминопроизводные. Stauffer Dale A., Fancher Otis E. Spiro(cyclohexane-1,9'-fluorene)-4-one and some 4-amino derivatives. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 935—938 (англ.). — С целью получения новых физиологически активных в-в двумя методами синтезировано спиро-(циклогексан-1,9'-флуорен)-он-4 (I), из которого приготовлены некоторые 4-аминопроизводные. К тонкоизмельченной суспензии 12,7 г Na и 1,3 г K в толуоле при перемешивании при 80° в один прием прибавляют р-р 150 г флуорендипропионитрила-9,9 в 300 мл толуола, нагревают 4 часа при 80—85°, прибавляют 150 мл спирта и получают 4-амино-3-циано-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорен), выход 80%, т. пл. 264—265° (из *изо*- $C_3H_7OH$ ), который (83,3 г) легко гидролизуют растворением в горячей смеси 500 мл  $CH_3COOH$  и 25 мл воды, давая 3-цианоспиро-(циклогексан-1,9'-флуорен)-он-4 (II), выход 96%, т. пл. 184—186°. Гидролиз II (3,0 г) кипячением (5 час.) со смесью 30 мл  $CH_3COOH$  и 15 мл конц. HCl приводит к I с выходом лишь 22%, т. пл. 209—210° (из *изо*- $C_3H_7OH$  или из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 216—217°. В р-р 50 г II в 500 мл горячей  $CH_3OH$  1,5 часа пропускают сухой HCl-газ и получают 4-метокси-3-цианоспиро-(циклогексан-1,9'-флуорен) (III), выход 99%, т. пл. 226—227° (из  $CH_3COOH$ ). Аналогичным образом при применении  $C_2H_5OH$  или  $C_2H_5ONH_2$  образуются 4-этокси-3-цианоспиро-(циклогексан-1,9'-флуорен), выход 27%, т. пл. 130—131° (из абс. спирта) и 4-пропокси-3-цианоспиро-(циклогексан-

(3)-1,9'-флуорен], выход 56%, т. пл. 122—123°. Кипячение (48 час.) 50 г III со смесью 500 мл  $CH_3COOH$  и 200 мл HCl-к-ты приводит к 44,3 г I, который очищают через тиосемикарбазон, выход чистого I 53%. Смесь 253,5 г диметилового эфира флуорендипропионитрильной к-ты, 81 г  $CH_3ONa$  и 800 мл толуола перемешивают и нагревают при 105—110° в атмосфере  $N_2$  в течение 1,5 часа, прибавляют 150 мл  $CH_3COOH$ , а затем смесь 50 мл HCl-к-ты и 500 мл воды и получают метиловый эфир 4-кетоспиро-(циклогексан-1,9'-флуорен)-карбонной-3 к-ты, выход 90%, т. пл. 122—123° (из *ацетона*,  $CH_3OH$ ), гидролиз которого описанным выше методом приводит к I с выходом 83%. Смесь 10,0 г I, 9,9 г  $HCOONH_2$ , 20,2 г  $HCOOH$  и 10 мл диэтиленгликоля медленно нагревают до 185°, отгоняют воду и  $HCOOH$ , выдерживают 4,5 часа при этой т-ре, разбавляют водой, продукт р-ции кипятят 2 часа с 100 мл спирта и 50 мл HCl-к-ты и получают хлоргидрат 4-аминоспиро-(циклогексан-1,9'-флуорена), выход 65%, т. пл. 324—327° (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ). Аналогично из I и диметилформамида (нагревают 1 час при 180°, 1 час при 190°, 1 час при 200° и 2 часа при 210°) синтезируют хлоргидрат 4-диметиламиноспиро-(циклогексан-1,9'-флуорена) (IV) (основание), выход 68%, т. пл. 295—296° (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ), из I и формилиперидида (нагревают 1 час при 200° и 5 час. при 250°) хлоргидрат 4-(пиридили-1)-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорена), выход 76%, т. пл. выше 345° (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ), а из I, морфолина и  $HCOOH$ -хлоргидрат 4-(морфолинил-4)-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорена), выход 90%, т. пл. выше 340° (из разб.  $CH_3OH$ ). В горячую смесь 7,44 г I и 50 мл *изо*- $C_3H_7OH$  пропускают  $CH_3NH_2$ -газ до присоединения 1,0 г, образовавшийся р-р прибавляют к суспензии восстановленной Pt (из 0,2 г  $PtO_2$ ) в 100 мл *изо*- $C_3H_7OH$ , смесь гидролизуют при давл. 3 ат. продукт р-ции обрабатывают разб. HCl и получают хлоргидрат 4-метиламиноспиро-(циклогексан-1,9'-флуорена), выход 28%, т. кип. 287—288° (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ). Аналогично из I и этиламина синтезируют хлоргидрат 4-(2-оксипиридили-1)-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорена) (V), выход 89%, т. пл. 290—291° (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ). Кипячение V с  $SOCl_2$  приводит к хлоргидрату 4-(2-хлорэтиламино)-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорена), выход 51%, т. пл. выше 355° (из разб.  $CH_3OH$ ). Смесь 6,0 г IV и 20 мл  $CH_3Cl$  выдерживают в запаянной ампуле ~12 час. при ~20° и получают хлористый 4-(N,N,N-триметил)-спиро-(циклогексан-1,9'-флуорен)-аммоний, выход 27%, т. пл. выше 290° (разд.) (из  $CH_3OH$ -*изо*- $C_3H_7OH$ ). Физиол. исп. показывают, что синтезированные амины весьма токсичны и проявляют слабые аналептич., антигистаминные и гипотензивные свойства.

В. Ахмед

5Ж87. Новые методы препаративной органической химии. III (3). Ароматические соединения из пирильных солей. Dimroth K. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie III. 3. Aromatische Verbindungen aus Pyryliumsalzen. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 10, 331—342 1—II (нем.; рез. англ., франц., итал. исп.). — Обзор работ по превращению замещ. пирильных солей в производные пиридина, тиопиридия, бензола и азулена. Библи. 96 назв. Сообщение III (2) см. РЖХим, 1960, № 23, 92419.

Р. Жури

5Ж88. Реакция дегидробензола с аллильным олефином. Arnett Edward M. Reaction of benzenes with an allylic olefin. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 3, 324—327 (англ.). — При р-ции между  $(CH_3)_2C=CHCH=CH_2$  (I) и 2-FC-Н.Вр (II) в присутствии  $Mg$  в тетрагидрофуране (ТГФ) образуется  $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2CH=CH_2$  (III), а не 1,1,4,4-тетраметилдигидронафталин, как ожидалось. Р-ция не оказалась общей для получения алкилбензолов действием олефинов на дегидробензол. К 0,207 г атома  $Mg$ -стружки в 12 мл ТГФ в присутствии 1 кристалла  $I_2$  при кипячении прибавляют за 4 час смесь 0,2 моля II и 0,2 моля I с 83 мл

абс. ТГФ, нагревают при  $\sim 100^\circ$  до почти полного растворения Mg, удаляют р-ритель в вакууме при  $\sim 100^\circ$ , остаток гидролизуют насыщ.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , прибавляют 5%-ую  $\text{HCl}$  до расслоения, извлекают эфиром, перегоняют в вакууме выделяя главную фракцию с т. кип.  $65-67^\circ/0,2$  мм, прибавлением лигнрина выделяют трифенилен, т. пл.  $198^\circ$ , образовавшийся из II; после удаления лигнрина выделяют  $11,9\%$  I, т. кип.  $83-86^\circ/0,45$  мм. Строение III подтверждено спектром ядерного магнитного резонанса, УФ- и ИК-спектрами, окислением ( $\text{KMnO}_4$  в ацетоне и пиридине) до  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , гидрированием над Pd/C в спирте при  $\sim 20^\circ$  (первый эквивалент  $\text{H}_2$  поглощается за 15 мин., второй — за 24 часа) и озонированием (образуются  $\text{CH}_2\text{O}$  и ацетон). Обсуждается механизм реакции. В. Скородумов 5Ж89.

**Окислительная конденсация ацетиленовых углеводородов.** Hay Allan S. Oxidative coupling of acetylenes. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 7, 1275-1276 (англ.). — Окислительная конденсация ацетиленовых углеводородов может быть быстро осуществлена при  $\sim 20^\circ$  действием  $\text{O}_2$  в пиридиновом р-ре и в присутствии  $\text{CuCl}$ . В р-р 0,49 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$  и 2 г  $\text{CuCl}$  в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$  пропускают при интенсивном перемешивании  $\text{O}_2$  ( $30^\circ$ , 40 мин.) и получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}_6\text{H}_5$ , выход 86%, т. пл.  $88^\circ$ . м-Дитилилбензол в тех же условиях образует светло-желтый полимер, выделяющийся в конце р-ции с выходом  $\sim 100\%$ , мол. вес по данным ИК-спектра  $>7000$ , растворяется в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  при  $t\text{-ре} >100^\circ$ , стабилен при  $\sim 20^\circ$ , но при быстром нагревании в вакууме внезапно разлагается при  $\sim 180^\circ$  на  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и углерод; при поджигании на воздухе происходит взрывная р-ция, однако потеря в весе при этом не превышает 5-6%. п-Дитилилбензол образует ярко-желтый продукт, нерастворимый во всех органич. р-рителях и быстро разлагающийся при  $\sim 100^\circ$ . А. Белоцветов

**5Ж90. Автоокисление смесей изопропилбензола с циклогексеном и дитиеном.** Мицкевич Н. И., Сороко Т. И., Щербак Л. И. *Сб. научн. работ. Ин-та физ.-орг. химии АН БССР*, 1959, вып. 7, 23-32. — При изучении автоокисления смесей  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$  (I) с циклогексеном (II) и I с дитиеном (III), иницируемым стеаратом  $\text{Co}$  (IV), найдено, что добавки неароматических углеводородов не ускоряют процесса окисления I и окислению подвергают главным образом II и III. Смесь I (т. кип.  $149,5-151^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4917,  $d_4^{20}$  0,8600), II (т. кип.  $82-83^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4469,  $d_4^{20}$  0,8096) и IV (содержание  $\text{Co}$  9,64%) или смесь I, III (т. кип.  $50-51,5^\circ/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  0,8500) и IV окисляют  $\text{O}_2$  в ранее описанной установке (Ерофеев Б. В., Чирко А. И., Сорокина Л. И., Ученые записки БГУ, серия хим., 1945, 3, вып. 20) главным образом при  $50,3^\circ$ . Для учета окисленную смесь подвергают вакуумной разгонке в спец. аппаратуре (Lapom V, Peares Jr., *Mikrochemie*, 1935, 18, 100). При окислении смесей I и III для колич. определения компонентов во фракциях пользуются рефрактометрич. методом. Обсуждаются причины неокисляемости I. В. С. Скородумов 5Ж91.

**Алкилполифенилы. I. 4'-алкил-м-терфенилы.** Schmidt Josef J. E., Krimmel John A., Farrell Thomas A., Jr. *Alkylpolyphenyls. I. 4'-alkyl-m-terphenyls*. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 2, 252-256 (англ.). — При поисках новых гидравлич. жидкостей и смазочных в-в, обладающих высокой термич. устойчивостью, получен ряд 4-R- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$  (I) по схеме:  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  (II)  $\rightarrow$  4-Br-3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  (III)  $\rightarrow$  4-(R)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$  (IV)  $\rightarrow$  алкил-м-терфенил (V)  $\rightarrow$  I. Синтезирован также 4-бром-м-терфенил (VI). 0,6 моля II (т. пл.  $87^\circ$ ) в  $\text{CS}_2$  бромлируют по ранее описанному методу (Olgati L., *Ber.*, 1894, 27, 3385), разгонкой выделяют 40% III, т. пл.  $54,5-56^\circ$ . Бромированием II по ранее известному методу (Cook W. A., Cook K. N., *Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1212) выделяют фракции III, которые очищают при помощи газовой хроматогра-

фии. К 6 молям II в 1,1 л  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  при  $\sim 80^\circ$  прибавляют несколько мл  $\text{Br}_2$ , небольшое кол-во Fe-опилок (свежепромытых  $\text{HCl}$ ) и несколько капель воды; как только цвет  $\text{Br}_2$  исчезнет, охлаждают до  $\sim 20^\circ$ , за 16 час. прибавляют  $\text{Br}_2$  (всего 5,1 моля), охлаждают водой со льдом, отделяют 75 г VI, т. пл.  $235-236^\circ$  (из сн., отгоняют р-ритель с паром, остаток промывают водой, высушивают нагреванием в вакууме, перегонкой выделяют 970 г III, т. кип.  $183^\circ/1,5$  мм, т. пл.  $58^\circ$  (из абс. сн.); из остатка (55 г) выделяют VI. К р-ру III в эфире (300 мл на 1 моль II) при  $0^\circ$  прибавляют точно молярный эквивалент  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  со скоростью 2 моля в 1 час; добавляют молярный эквивалент соответствующего альдегида или кетона, выделяют IV. В других опытах готовят 4-BrMg-3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  в эфире или тетрагидрофуране. IV дегидрируют нагреванием ( $1-2$  часа,  $250^\circ$ ) с 5 вес. %  $\text{CuSO}_4$ , не разделяя *цис*- и *транс*-изомеров, получают V (приводятся R и R' IV, выход IV в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , выход V в %, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ ,  $n_D^{25}$ ):  $\text{C}_2\text{H}_5$ , H, 60, 181/0,3, 87, 174/0,5, т. пл.  $102^\circ$ , —;  $\text{C}_4\text{H}_9$ , H, 60, 203-207/0,25, 78, 186-188/0,3, —;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , H, 79, 234-237/0,8, 52, 200-210/0,7, —;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , H, 85, 214/0,4, 66, 170-174/0,3, 1,6144;  $\text{C}_6\text{H}_{17}$ , H, 72, 299/0,65,  $n_D^{25}$  1,5882, 94, 218-222/0,6, 1,6088;  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , H, 67, 241/0,5,  $n_D^{25}$  1,5763, 81, 235/0,6, 1,5965;  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , H, 45, —, 77, 238-242/0,4, т. пл.  $44-46^\circ$ , —; циклогексил, H, —, 54, 192-194/0,35, т. пл.  $85-88^\circ$ , —;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 83, 180-183/0,35, 80, 172/0,45, —;  $\text{C}_6\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 60, 194-199/0,6, 79, 166/0,15, 1,6114;  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 63, 214/0,5, 90, 176/0,15, 1,5985;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 50, —, 73, 193/0,3, 1,5857;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 82, —, 87, 200/0,1, 1,5779;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 42, 185-192/0,4, 66, 170-174/0,3, 1,6144;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 69, 225-230/1,2, 90, 182-189/0,3, 1,6037;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , 81, —, т. пл.  $48-50^\circ$ , 87, 240-242/0,1, 1,5570. V гидрируют во врачающемся автоклаве над скелетным Ni при  $70-105$  ат и  $\sim 80^\circ$ ; при небольших кол-вах V применяют гексан в качестве р-рителя, выделяют I (приводятся R, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. заст. в  $^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_7$ , 153/0,3, —7, 1,6204;  $\text{C}_9\text{H}_{11}$  (Ia), 202-204/1,2, —15, 1,6050 (20°);  $\text{C}_7\text{H}_9$  (16), 194-195/0,4, —23, 1,5921;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 212-214/0,55, —26, 1,5781;  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ , 232/0,4, —23, 1,5675 (20°); циклогексил, 196/0,5, т. пл.  $75-77^\circ$ , —;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ , 164/0,3, 16, 1,6203;  $(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{CH}$ , 185/0,6, —12, 1,1609;  $(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{CH}$ , 182/0,3, —2, 1,5963;  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}$ , 194/0,3, —7, 1,5749;  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CH}$ , 199/0,15, 10, 1,5641 (20°);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , 168-170/0,3, 7, 1,5938;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , 184/0,25, —7, 1,5944;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $(\text{CH}_{10}\text{H}_{21})_3\text{C}$ , 241-242/0,2, т. пл.  $45^\circ$ , —. Получены так же, но с плохим анализом I (те же показатели):  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , 206-210/1, —4, 1,6141;  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , 219/0,5, —32, 1,5590 (20°). Для некоторых I определены (приведены I и т. разл. в  $^\circ\text{C}$ ): а, 278; б, 262; I [R =  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ ], 276; I [R =  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{C}$ ], 310. Приведены также величины вязкости и потеря в весе при нагревании (24 часа,  $370^\circ$ ). В. Скородумов

**5Ж92. Изучение ацетиленовых соединений. VI-VII. Перегруппировка ацетиленовых спиртов (1-2).** Iwailissei, Okajima Yakutaro. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 10, 1284-1287, 1288-1293 (японск.; рез. англ.). — VI. Ацетиленовые спирты типа  $\text{ROCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CR}$  или  $\text{RC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CR}$  претерпевают нормальную перегруппировку Мейера — Шустера при кипячении с разб. р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Meyer K. H., Schuster K., *Ber.*, 1922, 55, 819) с образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. карбонильных соединений. В оптимальных условиях 0,3 г 3-фенилпроп-1-ола-3 (I), 4 мл диоксана, 1,5 мл воды и 0,4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят 7 час., разбавляют 15 мл воды, извлекают эфиром, выделяют 0,26 г коричневого альдегида (II), выход 84,8%, т. кип.  $103-105^\circ/5$  мм, 2,4-дигидрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл.  $243-244^\circ$  (из этилацетата); при замене диоксана на спирт или разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1) выход II резко падает, в отсутствие воды выход II также значительно снижается; перегруппировка проходит также при кипячении (0,5—



2 часа) 0,41 г I с 2,87 мл 82%-ной  $\text{HCOOH}$ , образуется II, выход 36—43,3%. Аналогично I проходит перегруппировку других ацетиловых спиртов (даны исходный ацетиловый спирт, время кипячения со смесью диоксан-вода и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в часах, конечный продукт, выход в %, т. кип. в  $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ ): 3-(нафтил-1)-пропин-1-ол-3, 8, 3-(нафтил-1)-акролин, 46, 120—140 (т-ра бани)/0,005, 38 (кристаллизуется после стояния в холодильнике в течение 40 час., охарактеризован ИК-спектром; оксим, т. пл. 152 $^{\circ}$ ); 1-фенилгептин-2-ол-1, 7, 1-фенилгептин-1-он-3, 55, 166—169/12, 38—39 (фенилгидразон, т. пл. 97 $^{\circ}$ ); 1-фенилбутин-2-ол-1, 7, 1-фенилбутен-1-он-3, 60,7, 131—135/13, 40—41 (ДНФГ, т. пл. 219—221 $^{\circ}$ ); 1,5-дифенилпентадин-1,4-ол-3 (III), 40, 1,5-дифенилпентен-2-ин-4-он-1 (IV), 24,7, —, 124 (из 80%-ного сп.) (охарактеризован ИК-спектром). Все в-ва, исключая IV, идентифицированы сравнением с заводскими препаратами. 0,928 г IV в 30 мл спирта гидрируют с 0,64 г 5%-ного  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ , получают 1,5-дифенилпентанон-1, выход 0,74 г, т. кип. 180—190 $^{\circ}$  (т-ра бани)/3 мм, охарактеризован ИК-спектром; ДНФГ, т. пл. 163—165 $^{\circ}$  (из этилацетата-сп.), идентифицирован сравнением с заводским препаратом. К р-ру 0,1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в 140 мл абс. эфира за 40 мин. добавляют 0,1 моля фенилацетилена в 25 мл эфира, кипятят 2 часа, добавляют за 1,5 часа р-р 12,4 г фенилпропаргилового альдегида в 40 мл эфира, перемешивают 0,5 часа при охлаждении, 2 часа при  $\sim 20^{\circ}$ , кипятят 1 час, на другой день разлагают насыщ.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выделяют III, выход 47,4%, т. пл. 71—72 $^{\circ}$  (из метр. эф.), охарактеризован УФ- и ИК-спектрами. Гидрирование 0,232 г III в спирте с 0,16 г 5%-ного  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$  дало 0,218 г 1,5-дифенилпентенола-3 (V), т. пл. 47 $^{\circ}$ , идентифицирован сравнением с заводским препаратом.

VII. 1,5-дифенилпентен-1-ин-4-ол-3 (VI) не претерпевает алильной перегруппировки при встряхивании (24 часа, 20 $^{\circ}$ ) с 16%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при нагревании же с диоксановым р-ром разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перегруппировывается по Мейеру — Шустеру с образованием 1,5-дифенилпентадиен-2,4-он-1 (VII). 6-фенилгексен-2-ин-5-ол-4 (VIII) претерпевает алильную перегруппировку при встряхивании с разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дает 6-фенилгексен-3-ин-5-ол-2 (IX). В условиях перегруппировки по Мейеру — Шустеру IX дегидратируется до 6-фенилгексадиен-1,3-ина-5 (X), а VIII дает X и нормальный продукт перегруппировки 1-фенилгексадиен-2,4-он-1 (XI). К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$  (из 10,2 г фенилацетилена) в 160 мл абс. эфира за 40 мин. при охлаждении добавляют 13,2 г II в 40 мл эфира, перемешивают 2 часа, на другой день обычно выделяют VI, выход 17,2%, т. пл. 67—68 $^{\circ}$  (из метр. эф.). Гидрирование 0,702 г VI в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 5%-ным  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$  дало 0,680 г V, что подтверждает строение VI. Подобно VI из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$  и кротонового альдегида получен VIII, выход 16,7%, т. кип. 122—123/2 мм. Гидрирование 0,96 г VIII в спирте с 5%-ным  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$  дало 0,81 г 1-фенилгексанола-3, т. кип. 110—112/2 мм, кислый фталат, т. пл. 107—108 $^{\circ}$  (из разб. сп.), идентифицирован сравнением с заводским препаратом. 5,76 г VIII встряхивают (24 часа, 26 $^{\circ}$ ) с 72 мл 16%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , извлекают эфиром, разгонкой выделяют IX, выход 75,5%, т. кип. 120—130 $^{\circ}$  (т-ра бани)/0,4 мм, 0,585 г VI в 6 мл диоксана кипятят 7 час. с 12 мл диоксана, 3 мл воды и 0,6 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , извлекают эфиром, выделяют VII, выход 66,6%, т. пл. 102 (из 90%-ного сп.), идентифицирован сравнением с заводским препаратом. Аналогично вышеописанному из 5,97 г VIII образуется 1,1 г X и 1,32 г XI, т. кип. 102—105 $^{\circ}$ /0,06 мм; ДНФГ, т. пл. 214—215 $^{\circ}$  (из бутанола). Из IX в тех же условиях получен X, выход 47%. Строение X подтверждено гидрированием (спирт, 5%-ный  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ ) до гексилбензола, идентифицированного по ИК-спектру. Строение XI подтверждено гидрированием в тех же условиях в  $\text{CH}_3\text{OH}$  до напрофенона, выход 68,6%, т. кип. 131—132/13 мм, семикарбазон, т. пл. 182 $^{\circ}$  (из сп.), иден-

тифицирован сравнением с заводским препаратом. 16,1 г VIII встряхивают (5 час., 20 $^{\circ}$ ) с 160 мл ацетона и 16,1 г  $\text{MnO}_2$ , получают 6-фенилгексен-2-ин-5-он-1 (XII), выход 87,4%, т. кип. 110—120 $^{\circ}$  (т-ра бани)/0,5 мм ДНФГ, т. пл. 196—198 $^{\circ}$  (из сп.-этилацетата). Аналогично XII из IX получен 6-фенилгексен-3-ин-5-он-2 (XIII), выход 64,1%, т. кип. 110—120 $^{\circ}$  (т-ра бани)/0,06 мм ДНФГ, т. пл. 206 $^{\circ}$  (разл.; из сп.-этилацетата). XII гидрируют (спирт, 5%-ный  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ ) и получают 1-фенилгексанон-3, выход 80,2%, т. кип. 131—134/10 мм ДНФГ, т. пл. 128 $^{\circ}$  (разл.; из сп.-этилацетата), идентифицирован сравнением с заводским образцом. Аналогично гидрированием XIII получен 6-фенилгексанон-3, выход 84%, т. кип. 150 $^{\circ}$ /15 мм, семикарбазон, т. пл. 142 $^{\circ}$  (из разб. сп.), идентифицирован сравнением с заводским образцом. VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII охарактеризованы ИК-спектром. V, VIII, IX, X, XII и XIII охарактеризованы УФ-светом. Сообщения V см. РЖХимБх, 1960, № 18, 25562. Л. Яновская

5Ж93. Синтез 3,5-дифенилфенола и новый его комплекс, полученный при этом. Sexsmith David R., Rassweiler John H. Synthesis of 3,5-diphenylphenol and a novel complex thereof. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1229—1230 (англ.). При попытке синтезировать 3,5-дифенилфенол (I) бромированием 3,5-дифенилциклогексен-2-она-1 (II) N-бромсукцинимидом (III) с последующим отщеплением HBr, вместо I выделено комплексное соединение I и II (с соотношением 1:1) (IV) с выходом 85—90%. IV получено также кристаллизацией из горячего р-ра смеси I и II в гексане или в спирте. По данным криоскопич. измерений и УФ-спектра IV при разбавлении р-ра диссоциирует на ионы. Извлечением из р-ра IV в органич. р-рителе цел. р-ром Кляйзена получают I с выходом 75—80% на переработанный II, а непрореагировавший II может быть вновь использован без очистки. К 9 г этилового эфира 4,6-дифенилциклогексен-3-он-2-карбоновой-1-к-ти (Knoevenagel E., Liebig's Ann. Chem., 1894, 281, 56) в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляют 50 мл 10%-ного водн.  $\text{NaOH}$ , кипятят 2 часа, подкисляют  $\text{HCl}$ , кипятят 2 часа, уваривают и получают II, выход 85%, т. пл. 82 $^{\circ}$  (из сп.). 2 г II растворяют при нагревании в 25 мл  $\text{CCl}_4$ , добавляют 1,42 г III, кипятят 3 часа (пока окраска не изменится из красной в желтую и не произойдет выделения HBr-газа), а затем еще 1 час, охлаждают, отфильтровывают непрореагировавший III, упаривают досуха и получают IV, выход 87%, т. пл. 123,5—124,5 $^{\circ}$  (из гексана). 300 мг IV растворяют в смеси 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 20 мл метр. эфира и извлекают 3 раза (по 10 мл) р-ром Кляйзена. Экстракт разбавляют равным объемом воды, подкисляют  $\text{HCl}$  и получают 135 мг IV, т. пл. 93—94 $^{\circ}$  (из гексана). Упариванием досуха органич. слоя получают 150 мг II. А. Белоцветов

5Ж94. Циклоалкилирование фенолов и их эфира. IV. Конденсации 1,1- и 1,2-метилциклогексанола с фенолом. Абдурасулева А. Р., Коральник Н. Г. «Ж. общ. химия», 1960, 30, № 5, 1635—1637. При конденсации 1,1-метил-(I) и 1,2-метилциклогексанола (II) с фенолом (III) независимо от т-ры и катализатора получается только 4-(1-метилциклогексил)-фенол (IV). К смеси 7,4 г I и 50 г III при  $\sim 100^{\circ}$  прибавляют 8,8 г  $\text{AlCl}_3$ , нагревают при  $\sim 100^{\circ}$  5 час., перегоняют в вакууме или обработкой 20%-ной щелочью выделяют 80% IV, т. кип. 155—157/10 мм, 150—153/8 мм, 150—152/7 мм, 130—140/3 мм, т. пл. 112 $^{\circ}$  (из метр. эф.). бензильный эфир, т. пл. 82—83 $^{\circ}$ ; нитробензильный эфир, т. пл. 153—154 $^{\circ}$ ; метильный эфир, т. кип. 130—132/8 мм, 120/4 мм; окислением последнего ( $\text{HNO}_3$ , д. 1,1) получают 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , т. пл. 183 $^{\circ}$ . Из II аналогично получают 74% IV. 7,4 г I при  $\sim 100^{\circ}$  по каплям прибавляют к смеси 8 г III и 30 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , продолжают нагревание 5 час., выделяют 72% IV; из II аналогично получают 80% IV. Ранее описанным методом (РЖХим

1960, № 11, 38581) в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  действием  $\text{HNO}_3$  (д 14) при 15–20° из IV получают 2,6-динитро-4-(метилциклогексил)-фенол, т. пл. 72–73°. Из IV обычным способом (Наметкин С., Мельников Н., Баскаков Ю., Ж. общ. химии, 1948, 18, 2019) синтезируют 4-(1-метилциклогексил)-феноксисукусную к-ту, т. пл. 104–105° (из петр. аф.). Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 16, 65372. В. Скородумов

**5Ж96.** Синтез гомобензиловых и гомоаллиловых спиртов борогидридным методом. Alfred Evan L. Sonnenberg Joseph, Winstein S. Preparation of homoallyl and homoallyl alcohols by the hydroboration method. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 1, 26–29 (англ.). Синтез гомобензиловых и гомоаллиловых спиртов осуществлен при помощи метода гидратации олефинов последовательным действием  $\text{B}_2\text{H}_6$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (РЖХим, 1958, № 16, 53932; 1959, № 15, 53358). Из циклопентадиена (I) таким путем получают  $\Delta^3$ -циклопентенол (II) [III синтезируют также вместе с небольшим кол-вом  $\Delta^2$ -циклопентенола (III) при восстановлении  $\Delta^2$ -циклопентенона (IV), который получают пирилизмом дидициклопентадиенола-3 (см. РЖХим, 1960, № 4, 11661); ацетол (V) в этих условиях дает смесь 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ONHCH}_3$  (VI) и 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHONHCH}_3$  (VII); гидратацией 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$  (VIII) синтезируют *цис*-(IX) и *транс*-2-*n*-анизилбутены (X), которые действием  $\text{B}_2\text{H}_6$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  превращают в *трео*-(XI) и *эритро*-3-*n*-анизил-2-бутанола (XII) соответственно; наряду с IX и X из VIII получается также 2-*n*-анизил-1-бутен (XIII). 67 ммоль  $\text{B}_2\text{H}_6$  [из 0,1 моля  $\text{NaBH}_4$  в 400 мл диметилфенового эфира диэтилглицоля (XIV) и 0,45 моля эфира  $\text{BF}_3$  в 35 мл XIV] прибавляют при 0° за 30 мин. к 0,68 моля I в 150 мл абс. эфира при одновременном пропускании тока  $\text{N}_2$  через 30 мин. (~20°) летучие в-ва отгоняют в вакууме, вязкий остаток гидролизуют в эфире 3 М  $\text{NaOH}$ , затем медленно прибавляют 30%-ную  $\text{H}_2\text{O}_2$  (экзотермич. р-ция), органич. слой отделяют, из водн. слоя извлекают спирт. фракцию с т. кип. 60–70°/36 мм, хроматографированием выделяют 30% II и циклопентадиен. II получают также восстановлением IV  $\text{LiAlH}_4$ , т. кип. 69–70°/40 мм,  $n_D^{20}$  1,4688; фенилуретан, т. пл. 141,6–142,1°; *p*-толуолсульфонат (ПТС), т. пл. 53,4–54,2°. Гидрированием II на  $\text{PtO}_2$  получают циклопентанол; *N*-фенилкарбамат, т. пл. 135,5–136°. Прибавлением  $\text{HCl}$  к I и гидролизом 1-хлор-2-циклопентена вода.  $\text{NaHCO}_3$  (см. предыдущую ссылку) получают III; фенилуретан, т. пл. 128,5–129,5°. VII синтезируют по ранее известному методу (Winstein S. и др., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1140), т. кип. 119,5°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5262. К реактиву Гриньяра [из 0,4 моля 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}$  (XV) и 0,4 *г*-атома  $\text{Mg}$  в 250 мл эфира] быстро прибавляют 0,4 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  в 200 мл эфира, размешивают 30 мин., разлагают насыщ.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выделяют 78% VI, т. кип. 120,5–121°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5257. 0,1 моля V подвергают р-ции с  $\text{B}_2\text{H}_6$  и обрабатывают по ранее известному методу (см. первую ссылку), получают 16 *г* в-ва, из которого выделяют хроматографированием смесь ~75% VII и ~25% VI, т. кип. 119,5–121°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5262, 5 *г* этой смеси в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и 5 *г* 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  оставляют при 0° на ~12 час., выделяют 18% ПТС VII, т. пл. 79–80° (из *ф*-пентадиена). Реактив Гриньяра (из 2 молей XV и 2 *г*-атомов  $\text{Mg}$  в 800 мл эфира) обычным образом вводят в р-цию с 2 молями  $\text{CH}_3\text{COCOC}_6\text{H}_5$  в 400 мл эфира, разлагают  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выделяют 70% VIII, т. кип. 98,5–99°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5260. 1,04 моля VIII в 450 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 4 часа, выделяют 88% смеси трех компонентов, т. кип. 105–118°/10 мм (по данным газовой хроматографии в соотношении 74:14:12). Смесь разделяют перегонкой с применением вращающейся колонки (75 теоретич. тарелок), получают 1-пропандиол в-во, т. кип. в °C/10 мм,  $n_D^{20}$ : IX, 117,5, 1,5495; X, 103, 1,5318; XIII, 107, 1,5400. 0,1 моля чистого X подвергают р-ции с  $\text{B}_2\text{H}_6$  и превращают в спирт аналогично описанному

для V, получают 17,5 *г* смеси, из которой хроматографированием выделяют 4,2 *г* непрореагировавшего X и 72% спирт. фракции; из последней выделяют 10,6 *г* XII, т. пл. 58,5–59,5°. 0,17 моля IX вводят в р-цию с  $\text{B}_2\text{H}_6$  и превращают в спирт, как описано для V; 29 *г* полученного спирта с 26,2 *г* фталового ангидрида в 85 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (2 часа при 75°) образует 77% кислото фталата XI, т. пл. 122–123,5° (из бал.). Приведены ИК-спектр смеси VI и VII и УФ-спектр IX, X и XII. В. Скородумов

**5Ж96.** Исследование в области синтеза и превращений виниларилловых эфиров. Сообщение 9. Получение виниловых эфиров из фенолов смолы полукискования черемховских углей. Калабина А. В., Чистякова Г. Г., Караваева В. М., Шепотыко О. Ф., Нахманович А. С. «Изв. Физ.-хим. н.и. ин-та при Иркутском ун-те», 1959, 4, № 2, 153–166. При р-ции винилирования в присутствии  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  получены виниловые эфиры крезольной с т. кип. 190–205° (I), ксиленольной с т. кип. 205–225° (II) и широкой с т. кип. 190–280° (III) фракций фенолов смолы полукискования черемховских углей. Смесь 100 *г* I, 20 *г*  $\text{KOH}$ , 25 *г* воды нагревали (180–196°, 29 атм) в атмосфере ацетилена до прекращения падения давления, выход виниловых эфиров I 90%, т. кип. 159–203°/730 мм,  $n_D^{20}$  1,5185,  $d_4^{20}$  0,9611. Аналогично (100 *г* II, 10 *г*  $\text{NaOH}$  и 20 *г* воды) получены виниловые эфиры II, выход 92%, т. кип. 177–242°/736 мм,  $n_D^{20}$  1,5162,  $d_4^{20}$  0,9511, и виниловые эфиры III, выход 88,5%, т. кип. 65–204°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5258,  $d_4^{20}$  0,9710. Сообщение 8 см. РЖХим, 1961, 3Ж119. И. Котляревский

**5Ж97.** Исследование в области синтеза и превращений виниларилловых эфиров. Сообщение 10. Синтез виниловых эфиров орто- и пара-бензилфенолов. Калабина А. В., Бардамова М. И., «Изв. Физ.-хим. н.и. ин-та при Иркутском ун-те», 1959, 4, № 2, 127–134. Винилированием *о*-(I) и *п*-бензилфенолов (II) получены их виниловые эфиры (III и IV), которые гидролизуют в соответствующие этиловые эфиры (V и VI). 0,54 моля I, 0,46 моля  $\text{KOH}$  и 40 мл воды перемешивают в атмосфере ацетилена (210°, начальное давление 8 атм) до прекращения падения давления, получают 70,5% III, т. кип. 148–149°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5750,  $d_4^{20}$  1,0397. Так же из 0,27 моля II получают 78,8% IV, т. кип. 161–161,5°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5770,  $d_4^{20}$  1,0428. При гидролизе III над скелетным  $\text{Ni}$  (50 атм, 40–50°) получают 96% V, т. кип. 174,5–175°/21 мм,  $n_D^{20}$  1,5735,  $d_4^{20}$  1,0372. Так же получают VI, выход 94%, т. кип. 178,5–179,5°/21,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5751,  $d_4^{20}$  1,0390. I и II получены по описанному методу (Андрианов К. А., Ж. общ. химии, 1936, 6, 846). И. Котляревский

**5Ж98.** Исследование в области синтеза и превращений виниларилловых эфиров. Сообщение 11. Синтез виниловых эфиров 1,2,4- и 1,4,2-ксиленолов. Калабина А. В., Чистякова Г. Г., Халтурина Н. А., «Изв. Физ.-хим. н.и. ин-та при Иркутском ун-те», 1959, 4, № 2, 147–152. Обычным способом получены виниловые эфиры 3,4-диметилфенола (I; II фенол) и 2,5-диметилфенолов (III; IV фенол). 10 *г* II, 1,5 *г*  $\text{KOH}$  и 5 мл воды перемешивают в атмосфере  $\text{C}_2\text{H}_2$  (7 атм, 170–200°, 1 час), выход I 50%, т. кип. 73,5°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5152,  $d_4^{20}$  0,9508; соответствующая феноксисукусная к-та, т. пл. 117–119°. Так же (11 атм, 220–225°, 1,5 часа) получают III, выход 80%, т. кип. 79,5°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5229,  $d_4^{20}$  0,9584. III гидролизуют над скелетным  $\text{Ni}$  (30–40°, 30–35 атм), выход этилового эфира IV 70%, т. кип. 212°/730 мм,  $n_D^{20}$  1,5101,  $d_4^{20}$  0,950. Так же из I получают этиловый эфир II, т. кип. 196–198°/730 мм,  $n_D^{20}$  1,5050,  $d_4^{20}$  0,9444. I в кол-ве 1,3% обнаружен в смеси виниловых эфиров широкой фракции фенолов смолы полукискования черемховских углей. И. Котляревский

**5Ж99.** Исследование в области синтеза и превращений виниларилловых эфиров. Сообщение 2. Некоторые химические превращения виниловых эфиров *о*- и

5Ж104.  
зетероген-  
фенила. S  
paration  
4-methoxy  
№ 1, 5-7  
не имею  
кация 4  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$   
100 мл э  
LiAlH<sub>4</sub> в  
кое, разл  
аэтом  
(II R =  
тан (Ф  
 $\text{CH}_2\text{COCl}$   
чают 4-С  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$   
100 мл С  
0,085 мол  
солю эф  
(V), т. п  
лон, т. п.  
 $\text{KMnO}_4$  п  
248-249°  
привали  
вают при  
ют часть  
(R =  $\text{CH}_3$   
св.); Ф  
42 ммоль  
Лям  
(R =  $\text{C}_2\text{H}_5$   
т. пл. 1  
Па-в, П  
Сообше  
5Ж105.  
гидразин  
нений. W  
tion of 2  
oxogenate  
1980, 25,  
24-(NO<sub>2</sub>),  
или пере  
ные соед  
ны (ДН  
случаях  
становле  
ны. СО(С  
три-ДНФ  
с I в 30  
попытк  
значите  
24-динит  
ы) (VIa  
(VII), ко  
чения 1,  
личные к  
ацетате  
водородн  
-ре, 0,6  
 $\text{HCl}$ , оста  
с т. пл.  
метаста  
 $\text{HOSCH}_2\text{CO}$   
в некото  
10 мл во  
при 90, о  
(раал.).  
т. пл. 306  
в 50 мл  
получаю  
30 мл



5Ж107. Новый способ получения 2,5-диметоксифенилуксусной кислоты. Mc Fadden B. A., Still G. G.

A new route to 2,5-dimethoxyphenylacetic acid. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 2, 274—275 (англ.).—При р-ции 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br (I) с CH<sub>2</sub>(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II) в жидком NH<sub>3</sub> в присутствии KNH<sub>2</sub> вместо ожидаемой 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH (III) был выделен 2,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (IV). III синтезирована в тех же условиях, но из I и CH<sub>3</sub>CN (V), в присутствии NaNH<sub>2</sub>. I получают метилированием 2,5-(HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br посредством (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии NaOH, выход 60%, 2 г K прибавляют к ~300 мл жидкого NH<sub>3</sub> (–77°) и 0,28 г Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (VI), размешивают 15 мин., прибавляют еще 1,14 моля K, после выделения H<sub>2</sub> по каплям прибавляют 0,12 моля II и затем 0,1 моля I, за 1 час повышают т-ру до –30°, прибавляют 10% NH<sub>4</sub>Cl, отгоняют NH<sub>3</sub> в вакууме, эфиром извлекают 12% IV, т. кип. 80–90°/–1 мм, т. пл. 74–76° (очистка возгонкой). K 0,17 моля V в 150 мл NH<sub>3</sub> и 0,17 моля Na при –30° прибавляют 0,083 моля I, при той же т-ре медленно прибавляют р-р NaNH<sub>2</sub> (из 0,17 моля Na и каталитич. кол-ва VI в 250 мл NH<sub>3</sub>), по окончании р-ции выдерживают 30 мин., смесь покрывают слоем абс. эфира, прибавляют NH<sub>4</sub>Cl для разрушения NaNH<sub>2</sub>, добавляют еще эфир, от эфирного экстракта отгоняют р-ритель, остаток гидролизуют 4 часа двойным объемом конц. HCl, выделившееся масло растворяют в 10%-ной Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, подкислением до pH 2 выделяют 15% III, т. пл. 121–121,5°.

5Ж108. Новый случай изомеризации производной гомофталевой кислоты. Allison W. R., Newbold G. T. A novel isomerization of a homophthalic acid derivative. *J. Chem. Soc.*, 1960, June, 2512–2517 (англ.).—При действии PCl<sub>5</sub> на 5-RO-3-R'-O-2-R''OOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO-R''' (I, где R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Ia) в CHCl<sub>3</sub> при 20° вместо ожидаемого хлорангидрида Ia получен, вследствие миграции C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группы, изомерный Ia этиловый эфир I (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Ib), снова превращающийся в Ia при нагревании с 5%-ным водн. р-ром NaOH или с 5%-ным водно-метанольным (1:19) р-ром KOH. Изомеризация Ia в Ib происходит также при нагревании с SOCl<sub>2</sub> или CHCl<sub>3</sub>, насыщенным HCl-газом. Это указывает на то, что катализатором в данной р-ции является HCl. Обсуждаются предполагаемые механизмы взаимных превращений Ia ↔ Ib. При действии CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> на Ia и Ib образуются метиловый эфир Ia (Im) и соответственно изомерный ему I (R = R'' = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Ir). При гидролизе Ia и Ib также образуются изомерные в-ва I (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Id) и I (R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = H, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Ie) соответственно. Id в присутствии PCl<sub>5</sub> не превращается в Ie, тогда как Ie в 5%-ном водно-метанольном р-ре KOH при кипячении изомеризуется в Id. Обработка диазоэтаном как Ia, так и Ib дает одно и то же в-во — этиловый эфир Ia (Iж). Из Ie этим же путем получается этиловый эфир Id (Iз). При нагревании в 5%-ном водно-метанольном р-ре KOH Iж превращается в Ia, а Iз превращается в Id, так как COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группа в положении 2 очень устойчива к действию щелочей вследствие пространственных затруднений. Строение Ib подтверждено также встречным синтезом Ir. При нагревании Ia с PCl<sub>5</sub> в CHCl<sub>3</sub> образуется ангидрид Ib (II), строение которого установлено по его образованию также из Ib в тех же условиях и по данным ИК-спектра. Нагревание с 5%-ным водно-метанольным р-ром KOH снова превращает II в Ia. К 4 г этилового эфира 3,5-диокси-2-карбокситрифенилуксусной к-ты в 10 мл CH<sub>3</sub>OH добавляют при 0° эфирный р-р CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (из 5 г нитропрометилмочевины) и получают 3,1 г этилового эфира Id (Im), т. пл. 62–64° (из петр. эф.). 0,2 г Im в 10 мл 2 н. NaOH кипятят 1 час и выделяют 0,12 г Id, т. пл. 186–188° (из водн. CH<sub>3</sub>OH); ацетиловое производное, т. пл. 148–150° (из бал.-петр. эф.). Из Id действием CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> получают метиловый эфир Id (Ik), т. пл. 68–69° (из петр. эф.). 2,8 г Ik, 2 г NaJ,

2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,5 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl и 50 мл CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> кипятят 72 часа, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 150 мл воды и извлекают эфиром. Из эфирного экстракта выделяют 3,5 г неочищ. Ik, который омыляют 80 мл 10%-ного KOH в разб. спирте (9:1). Р-р разбавляют 100 мл воды, отгоняют в вакууме спирт, извлекают CHCl<sub>3</sub>, водн. слой подкисляют HCl-к-той, извлекают CHCl<sub>3</sub>, а экстракт извлекают р-ром NaHCO<sub>3</sub> и получают 1,9 г Ia, т. пл. 144–146° (из ацетона-петр. эф.). Ia не изменяется при кипячении в 30%-ном водн. р-ре KOH (24 часа). Действием CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ia превращается в Id, т. пл. 39,5–41° (из петр. эф.). Р-р 0,19 г Ia в 5 мл этилацетата гидрируют 6 час. над Pd/C и 0,1 г MgO, остаток обрабатывают 2 н. HCl, извлекают CHCl<sub>3</sub> и обычной обработкой получают 0,09 г Id, 1,2 г Ia, 0,85 г PCl<sub>5</sub> и 230 мл CHCl<sub>3</sub> вскрывают 30 мин., оставляют на 24 часа при 20°, испаряют CHCl<sub>3</sub>, добавляют 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, упаривают и получают 0,92 г Ib, т. пл. 116–117,5° (из бал.-петр. эф.). 0,2 г Ia в 2 мл SOCl<sub>2</sub> кипятят 10 мин., отгоняют SOCl<sub>2</sub> в вакууме, добавляют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и получают 0,11 г Ib, 0,5 г Ia в 150 мл CHCl<sub>3</sub>, насыщенным HCl-газом, нагревают 4 часа при 40°, упаривают в вакууме и указанной выше обработкой с последующей фракционной кристаллизацией получают 0,22 г Ia и 0,11 г Ib. При действии CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ib дает Ir, т. пл. 74–75° (из петр. эф.), а при гидролизе, проведенном в тех же условиях, что и для Ia, превращается в Ie, т. пл. 119–120° (из бал.-петр. эф.). Действием диазоэтана на Ie получают Iz, т. пл. 62–64° (из петр. эф.). Метиловый эфир 3,5-диокси-4-карбоксит-2-карбокситрифенилуксусной к-ты [т. пл. 152–154° (из бал.)] синтезируют и декарбоксилируют аналогично этиловому эфиру той же к-ты (Nogami, J. Pharm. Soc. Japan, 1941, 61, 56), получая I (R = R' = H, R'' = R''' = CH<sub>3</sub>) (Iл), т. пл. 143–150° (из бал.-петр. эф.). Действием CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> на Iл получают I (R = R' = R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = H) (Im), т. пл. 75–77° (из петр. эф.). Im превращают бензилированием и щел. гидролизом в I (R = R' = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'' = H) (In), выход 55%, т. пл. 147–149° (из ацетона-петр. эф.). In обработкой в CH<sub>3</sub>OH эфирным р-ром диазоэтана превращают в Ir, 0,4 г Ia, 0,3 г PCl<sub>5</sub> и 12 мл CHCl<sub>3</sub> кипятят 20 мин., испаряют в вакууме CHCl<sub>3</sub> и получают Id, т. пл. 170–173° (из бал.-петр. эф.). Для всех полученных в-в приведены частоты в ИК-спектрах (кроме Ia) и положения полос [λ(макс.) и ε (в см.)] в УФ-спектрах (кроме Iж и Iз).

5Ж109. Реакция трифенилфосфина с 1-бром-1-нитроалканами. Trippett S., Walker D. M. The reaction of triphenylphosphine with 1-bromo-1-nitroalkanes. *J. Chem. Soc.*, 1960, July, 2976–2978 (англ.).—При взаимодействии (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P (I) с 1-бром-1-нитроалканами соответствующая фосфониевая соль получается в значительном выходе только из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHBrNO<sub>2</sub> (II); ожидаемые окиси нитрилов не получаются, а образуются соответствующие нитрилы. Окиси нитрилов и фосфораны не являются промежуточными продуктами. Механизм р-ции заключается в атаке I на кислород аци-формы с одновременным отщеплением Br-. В соответствии с этим при взаимодействии N-бромалканов I также получают нитрилы. α-Фенилфенилхлорид (III) при р-ции с I образует дифенилацетилен (IV). Р-р 7,7 г II в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют при 0° к р-р 13 г I в 150 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, оставляют на ~12 час. при 11,5 г I в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при ~20°, оставляют на ~12 ч. отфильтровывают 5 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>POHBr, упаривают, обрабатывают 80 мл петр. эфира, отфильтровывают 6,7 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO, вновь упаривают и получают н-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (V) выходом 2%. Аналогично из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHBrNO<sub>2</sub> (VI) получают соответствующие нитрилы с выходами 63, 50 и 15%. Р-р 5,2 г I в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют при ~20° к р-

$\text{H}_2$  кипятят, добавляя 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогично из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONHBr}$  с выходом 60% получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ . 13,1 г I и 11,3 г III кипятят 20 час. в 150 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  и выделяют IV с выходом 90%. Для получения бромнитроалканов хорошо измельченную сухую Na- или  $\text{NH}_4$ -соль нитроалкана прибавляют к р-ру  $\text{Br}_2$  в  $\text{CS}_2$  или  $\text{CCl}_4$ . Приведены  $\alpha$ -но, выход в %, т. кип.  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ : II, 65, 73/50; VI, 67, 56/4; V, 70, 79—80/0,45; VIII, 42, 75/0,4; VII, 71, 54—55/0,1.

В. Беликов  
5Ж110. К «хромонизомерии» *n*-нитробензилцианида. Nerdel Friedrich, Klamann Dieter, Ebing Winfried. Zur «Chromoisomerie» des *p*-Nitrobenzylcyanids. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 632, № 1-3, 55—65 (нем.). — Авторы считают, что хромонизомерия Na-соли *n*-нитробензилцианида (I к-та) не существует (ср. Hantzsch A., Liebigs Ann. Chem., 1932, 492, 65). Существует только одна красная Na-соль I. Изменение окраски соли при действии щелочных р-рителей,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т. п. связано с протекающим процессом внутри- и межмолекулярного окисления — восстановления, в результате чего образуется гамма красящих в-в, переходы между которыми и обуславливают так называемую хромонизомерию. При подкислении Na-соли I образуется I, но выход его тем меньше, чем концентрированнее р-р. Кроме I, выделен ряд красящих в-в. При обработке 80%-ным спиртом получен 4,4'-динитро- $\alpha$ -цианостильбен (II), т. пл. 272—273° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). В спирт. щелочи II дает фиолетовое окрашивание. Остаток от II при хроматографировании на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  претерпевает омыление, причем выделяется монокислотный  $\alpha$ -4,4'-к-та. Хроматографирование на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволило выделить ряд аморфных красителей, один из которых (зеленый) после гидролиза над Ni и ацетилирования дал  $\text{N,N}'$ -диацетильное производное 4,4'-диминоцианостильбен- $\alpha$ -монокарбоновой к-ты. Электрофорез на бумаге позволил выделить сильнейший компонент смеси, имеющий строение  $\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{COOH}) = \text{C}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ , и красный компонент состава  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ , строение которого не установлено. Исследованы также причины цветной р-ции, имеющей место при действии ацилхлоридов на I и его Na-соль. Из 16,2 г I получают Na-соль, суспендируют ее в 150 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , кипятят 30 мин. с 21,9 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и выделяют 9,8 г II,  $\alpha$ - $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CN})\text{COC}_6\text{H}_5$  (III), т. пл. 166—166,5° (из сл.), 5,3 г  $\alpha$ - $\text{O}_2\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{COCH}_3)_2$  (IV), т. пл. 193—194° (из сл. длюксана), и небольшое кол-во  $\alpha$ -циано- $\alpha'$ -бензоилокси-4-нитростильбена (IV), т. пл. 135—139,5°. 4 г I и 8 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в 20 мл пиридина оставляют на 24 часа и выделяют IV, выход 59%, т. пл. 136—137° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Омыление IV спирт. щелочью приводит к III, выход 32%; бензоилирование III в пиридине приводит к IV, выход 30%. III при кипячении 2 часа с 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует *n*-нитродезоксистеронин, выход 64%, т. пл. 145°. Аналогично протекает ацетилирование I. К р-ру 8 г I в 20 мл пиридина понемногу прибавляют 13 мл  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , короткое время кипятят и выделяют  $\alpha$ -циано- $\alpha'$ -ацетокси- $\alpha'$ -метил-*n*-нитростирол, выход 49%, т. пл. 172—173° (из бэл.). 9 г Na-соли I и 16 г  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 1,5 часа и получают  $\alpha$ - $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{COCH}_3)_2$  (IV), т. пл. 258°. Исследованы спектры поглощения красителей, полученных из I. В. Беликов  
5Ж111. Синтез гидразидов карбоксидифениловых эфиров. XIII. Расщепление производных дифенилового эфира гидразингидратом. (7). XIV. Расщепление производных дифенилового эфира гидразингидратом. (8). Iwaka Kenji, «Якугаку даэси, Yakugaku zasshi. J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1493—1497, 1498—1502 (японск.; рез. англ.). — XIII. Гидразинолиз 4-нитро-4-метокси-(I), 4-нитро-3-метокси-(II) или 4-нитро-2'-метоксидифенилового эфира (III) кипячением (10 час.) в 99%-ном спирте с 70%-ным  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит во всех случаях к образованию 4-нитро-

фенилгидразина (IV), т. пл. 97,5—98° (из сл.), и соответственно 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОСН<sub>3</sub> (V), бензоат (БЗ), т. пл. 88—89,5°, и 3-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОСН<sub>3</sub> (VI), *n*-нитробензоат, т. пл. 121°, или гваяколу (VII), т. пл. 58°. Проведение гидролиза I, II или III так же, но в запаянной трубке при 150—160°, 8 час. приводит к IV и соответственно к V, VI и VII, а также небольшим кол-вам 4-амино-4'-метоксидифенилового эфира (хлоргидрат (XГ), т. пл. 210—210,5° (разл.)), 4-амино-3'-метоксидифенилового эфира (XГ, т. пл. 165—166°), или 4-амино-2'-метоксидифенилового эфира, т. пл. 94—95°. 3-нитро-4'-метокси (VIII), 3-нитро-3'-метокси-(IX) и 3-нитро-2'-метоксидифениловые эфиры (X) не подвергаются гидролизу в вышеуказанных условиях; в результате р-ции при повышенном давлении образуются лишь продукты восстановления: из 2 г VIII образуется 1,2 г 3-амино-4'-метоксидифенилового эфира, т. пл. 146—147° (из сл.), и 0,18 г 3,3'-бис-(4-метоксифенокси)-азоксистерола, т. пл. 100—101° (из бэл.-сл.); из 3 г IX образуется 2,4 г 3-амино-3'-метоксидифенилового эфира, XГ, т. пл. 115—116°, и немного 3,3'-бис-(3-метоксифенокси)-азобензола, т. пл. 50°; из 3 г X образуется 1,35 г 3-амино-2-метоксидифенилового эфира, XГ, т. пл. 148—150°, и 3,3'-бис-(2-метоксифенокси)-азобензол, т. пл. 108° [из бэл.-сл. (3:7)]. Гидразинолиз 2-нитро-4'-метокси (XI), 2-нитро-3'-метокси (XII) и 2-нитро-2'-метоксидифениловых эфиров (XIII) проходит легко при обычном давлении (кипение 8 час.) и приводит к 2-нитрофенилгидразину (выделен в виде 1-оксистеротриазола, т. пл. 160°, после кипячения 1 час остатка с ацетоном и удаления р-рителя из реакционной смеси) и соответственно к V, VI или VII. Смесь 25 г V, 12,4 г KOH, 33 г 1-бром-4-нитробензола и 0,1 г порошка Cu нагревают 3 часа при 160—200°, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 30 г I, т. пл. 141°. Аналогично получают (приведены исходное и полученное в-ва и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): 20 г VI (120—130°, 1 час; 130—150°, 1 час; 130—150°, 2 часа), 11,5 г II, 88; VII (190—200°), III 104—105; 30 г V и 1-бром-3-нитробензол (140—150°, 8 час.), 9,8 г VIII, т. кип. 190°/3 мм, 72—72,5 (из сл.); 75 г VI (175°, 8 час.), 1,5 г IX, т. кип. 205°/4 мм, 51—52 (из сл.); VII (170—180°), X, 68—69; V и 1-бром-2-нитробензол, XI, 76,5; 38 г VI (180—190°), 23,5 г XII, 57; VII (150—170°, 4 часа), XIII, 63—64.

XIV. Изучен гидролиз оксинитродифениловых эфиров. При кипячении (40 час.) р-ра 4-нитро-4'-окси (XIV), 4-нитро-3'-окси (XV) или 4-нитро-2'-оксидифениловых эфиров (XVI) в 99%-ном спирте с 70%-ным  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  XIV—XVI почти не изменяются, при проведении этой р-ции в запаянной трубке (140—150°, 10 час.) получают IV и соответственно 4-амино-4'-оксидифениловый эфир [т. пл. 151°; XГ, т. пл. 239—241° (разл.)], 4-амино-3'-оксидифениловый эфир [т. пл. 177—178°; XГ, т. пл. 251—252° (разл.)], 4-амино-2'-оксидифениловый эфир [т. пл. 174—174,5°; XГ, т. пл. 282—283° (разл.)], а также гидрохинон (XVII), молекулярное соединение с  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 156° (разл.), резорцин (XVIII), т. пл. 110°, и соответственно пирокатехин (XIX), бис-4-нитробензоат, т. пл. 165—166°; при проведении р-ции V с  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 250° в течение 8 час. образуются нитробензол и *n*-нитроанилин. 3-нитро-4'-окси (XX), 3-нитро-3'-окси (XXI) и 3-нитро-2'-оксидифениловые эфиры (XXII) не подвергаются гидролизу при обычном давлении; при проведении р-ции в запаянной трубке (140—150°, 15 час.) образуются соответственно 3-амино-4'-оксидифениловый эфир, т. пл. 128—128,5° (из сл.), 3-амино-3'-оксидифениловый эфир, т. пл. 119—120°, и 3-амино-2'-оксидифениловый эфир, т. пл. 121°. Гидразинолиз 2-нитро-4'-окси (XXIII), 2-нитро-3'-окси (XXIV) и 2-нитро-2'-оксидифениловых эфиров (XXV) проходит аналогично XIV (кипение 10 час.) при обычном давлении, образуются диметилкетазин (в случае XX), 1-оксистеротриазол (во всех случаях, за счет дегидратации 2-нитрофенилгидразина) и соответственно XVII, XVIII и XIX. Нагревают I





(V) дает до 50% III. Из  $\pi$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIa, б, где  $\pi$  = Cl, б R = CH<sub>3</sub>) выделены RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIIa, б) и RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R (VIIa, б). Обсуждаются возможные механизмы образования IV, VII и VIII. 5 г Ia и 1 г Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + спирт (1:1) нагревают в атмосфере CO + H<sub>2</sub> (200 ат, 120—130°), затем смесь нагревают в выпарительной чашке для разложения Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, фильтруют и перегоняют. Приведены исходное соединение, р-ритель, т-ра р-ции в °C; время р-ции в час., выход продукта восстановления в %: Ia, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 135, 110, 80; Ia, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-спирт, 120, 60, 79; Ib, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 150, 70, 79; Ib, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-спирт, 130, 130, 81; Ic, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 140, 90, 82; Ic, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-спирт, 120, 60, 80; Id, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 130, 80, 80; Id, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-спирт, 120, 50, 82; Id, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 130, 80, 80; Id, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-спирт, 120, 70, 78. В аналогичных условиях из II, III, V и VI получены (приведены исходные соединения, выделенные продукты р-ции, выход в %): II, IV, 5—6; III, IV, 45—20; V, IV, 25—30; VIa, IV, следы; VIIa, 5, VIIa, 3; VIb, IV, следы; VIIb, 12, VIIb, 5. Из 3-фенил-2-тиоксопропионовой к-ты в этих условиях выделен амид 2-фенилпропионовой кислоты.

И. Леви

5Ж115. Реакции окиси углерода при высоком давлении. II. Синтезы фталимидинов. Murahashi Shunsuke, Horie Shigeki, Jo Takashi. Studies on the high pressure reaction of carbon monoxide. II. Synthesis of phthalimidine. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 1, 81—88 (англ.).—Изучалось карбоксимирование анилов чистой CO. Установлено, что из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Ia) образуется N-фенилфталимидин (IIa), строение которого доказано рядом его превращений. На примере Ia подробно изучено влияние различных катализаторов [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Co-ацетилацетон, О-этилациацетат, CoCO<sub>3</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>], их кон-ва, давления CO, р-рителя и времени р-ции на выход IIa. Р-ция распространена и на другие анилы типа RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R' (Iб—л, где б R = H, R' = 4-OCH<sub>3</sub>; в R = H, R' = 4-OH; г R = H, R' = 4-Cl; д R = H, R' = 4-NO<sub>2</sub>; е R = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, R' = H; ж R = 4-OH, R' = H; з R = 2-OCH<sub>3</sub>, R' = H; и R = 2-OH, R' = H; к R = 2-NO<sub>2</sub>, R' = H; л R = 3-OCH<sub>3</sub>, R' = H), на анилы ацетонфенона (III), бензофенона (IV), α-(V) и β-фталальдегиды (VI), а также C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CHO (VII) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>CHO (VIII); кроме того, карбоксимированию подвергнуты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IX), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NCH<sub>3</sub> (X) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>=NON (XI). При этом лишь из VII, VIII и XI не выделено производных II; из IX получен устойчивый красный комплекс с Co (XII); Id и Ik дают в этих условиях меплавляющиеся окрашенные соединения. Образование из XI вместо фталимидина бензамид дает авторам основание предположить, что часть Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> превращается в сильную к-ту — гидрокарбонил Co, который вызывает бекмановскую перегруппировку. Из II возможно образование изомерных 5-метоксипа и 7-метоксипа, окислением в соответствующий фталимид доказано образование первого. Подобным образом циклизация V может идти в положении 2 и 8, окислением и встречным синтезом второго изомера доказана циклизация в положение 2 и образование 3-фенилбенз-[с]-изоиндолинона-1 (XIII). Аналогично доказано, что циклизация VI идет в положении 3 и образуется 2-фенилбенз-[f]-изоиндолинон-1 (XIV). 5 г Ia в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> нагревают 5—6 час. в атмосфере CO (100—200 ат, 220—230°), выход IIa 72%, т. пл. 163°. Аналогично получены другие II (приведены исходные соединения, выход II или другого продукта р-ции в %, т. пл. в °C): Ib, 85,7, 138; Ic, 64,9, 225; Id, 75, 182; Id, —, 82,4, 154; Ik, 77,2, 216; Is, 17,8, 146; Im, —, —, 191° (из сп.); In, —, —, 15,3, 146; III, 61,4, 82 (из петр. эф.); IV, 96,9, 196,5; V, 96, 177; VI, 80, 54; IX, 82,4, 91; X, 48,6, 115. При попытке щел. гидролиза IIa вместо 2-фениламинометилбензойной к-ты получена обратно IIa. Окислением IIa K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в CH<sub>3</sub>COOH при 90° выделен N-фенилфталимид, восстановленный и

Па, 1 г Ia и 1,5 г Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> выдерживают 3 дня при ~20°, нагревают до кипения, фильтруют, испаряют C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, к остатку добавляют спирт и отделивают XII. 0,5 г XIII окисляют K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и выделяют N-фенил-1,2-нафталимид, т. пл. 165°, и N-фенил-1,8-нафталимид, т. пл. 202°. Аналогично из XIV образуется N-фенил-2,3-нафталимид, температура плавления 278°.

И. Леви

5Ж116. Синтез N,N'-дитиозтилкалендиаминов, обладающих комплексобразующим действием. Felder Ernst, Bianchi Sergio. Sintesi di N,N'-ditiostilalchilendiamine ad azione chelante. «Ann. chimica», 1960, 50, № 5, 690—697 (итал.).—Осуществлен синтез HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH (Ia—в, где  $\pi$  = H, б R = CH<sub>3</sub>, в R = CH<sub>2</sub>COOH) и HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH (II). Для получения Ia—в и II исходит из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (III), который действием 1,2-дибромэтана (IV) или 1,3-дибромпропана (V) переводят в S,S'-дибензил-Ia (VI) и в S,S'-дибензил-II (VII) соответственно. Дебензилирование VI и VII с помощью Na в жидком NH<sub>3</sub> приводит к Ia и II. Метилирование VI дает S,S'-дибензил-16 (VIII), дебензилирование которого дает 16. При действии ClCH<sub>2</sub>COOH на VI получается S,S'-дибензил-Iв (IX), который аналогичным образом превращается в Iв. Синтез Iв осуществлен также действием ClCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (X) на III, в результате чего получена C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>COOH (XI). Взаимодействие XI и IV приводит к IX. К кипящему р-ру 360 г III (РЖХМ, 1955, № 10, 18870) в 500 мл толуола прибавляют по каплям 94 г IV, кипятят 3 часа, выливают в р-р 60 г NaOH в 400 мл воды, отделяют органич. слой, извлекают эфиром, из продукта отгоняют при 120—122°/1—2 мм, 188 г III, остаток выливают в 150 мл 25%-ной HCl и получают дихлоргидрат (ДХГ) VI, выход 64% (считая на IV), т. пл. 234—240° (разл.; из воды). Аналогично из 101 г V получают ДХГ VII с выходом 66%, т. пл. 275—278° (разл.). Смесь VI (из 43,3 г ДХГ VI), 85 мл 85%-ной HCOOH и 25 мл 35%-ного CH<sub>2</sub>O нагревают на водяной бане до прекращения выделения CO<sub>2</sub> (~6 час.), добавляют 25 мл 25%-ной HCl, упаривают в вакууме досуха, обрабатывают р-ром NaOH, извлекают эфиром и выделяют ДХГ VIII, выход 69,3%, т. пл. 196—197°. Р-р VI (из 43,3 г ДХГ VI) в 300 мл спирта и 40 мл воды, содержащий 19 г ClCH<sub>2</sub>COOH, нейтрализуют до р-ции на фенолфталеин частью р-ра 16 г NaOH в 100 мл воды, доводят до кипения, добавляют остальной р-р NaOH за 3—4 часа, поддерживая pH 8—9, отгоняют спирт, добавляют 25 мл 4 н. NaOH, разбавляют, извлекают эфиром и выделяют IX, выход 42%, т. пл. 167—168,5° (из 50%-ного сп.). 15,31 г X, 41,7 г III и 250 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> кипятят 3—4 часа, фильтруют, упаривают и остаток кипятят 5 час. с 300 мл конц. HCl, получают хлоргидрат XI, выход 52,1% (считая на X), т. пл. 196—198° (из абс. сп.). 52,2 г хлоргидрата XI в 50 мл воды нейтрализуют до р-ции на тимолфталеин частью р-ра 24 г NaOH в 40 мл воды и затем при 70—80° прибавляют по каплям 20,1 г IV и остальную щелочь, поддерживая pH 9—10, извлекают эфиром и высаживают IX, выход 57%. В колбу, содержащую 10,8 г ДХГ VI, конденсируют 300 мл сухого NH<sub>3</sub>, добавляют понемногу 3,3 г Na и через 1 час перемешивания избыток Na разрушают NH<sub>4</sub>Cl, испаряют NH<sub>3</sub>, остаток растворяют в воде, подкисляют и выливают в холодный р-р 20 г HgCl<sub>2</sub> в 300 мл воды. Hg-соль суспендируют в воде и разлагают, постепенно доводя т-ру до 100°, выделяют ДХГ Ia, выход 65%, т. пл. 232—234° (из CH<sub>3</sub>OH). Аналогично получают ДХГ II, выход 80,5%, т. пл. 247—249° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH), и ДХГ Ib, выход 82%, т. пл. 162—163° (из сп.). Получение Hg-соли Iв завершают при 100°, после разложения H<sub>2</sub>S упаривают в вакууме до объема 20 мл, доводят до pH 3,5 и получают 8 г дихлоргидрата Iв, т. пл. 103—105°, который нагреванием в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 70° переводят в Iв.

т. пл. 135—137°. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1959, № 23, 31616. В. Беликов

5Ж117. Серусодержащие производные ацетилена. Сообщение II. Синтез и стереоспецифическое восстановление арилмеркаптопропиоловых кислот. Luciani Giacomo, Montanari Fernando. Derivati solforati acetilenici. Nota II. Sintesi e riduzione stereospecifica degli acidi arilmercapto-propionici. «Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna», 1960, 18, № 2, 47—51 (итал.; рез. англ.).—Представители нового класса производных ацетилена  $\text{ArSC}\equiv\text{CCOOH}$  (Ia, б; здесь и далее а  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ , б  $\text{Ar} = n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), получены дегидробромированием  $\text{trans-ArSCH}=\text{CBrCOOH}$  (IIa, б), а также карбоксилированием  $\text{ArSC}\equiv\text{CH}$  (IIIa, б) через  $\text{ArSC}\equiv\text{CMgBr}$ . Кроме того, Iб получена из  $\text{BrC}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5$  (IV) при действии  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SMgBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  или  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$  (V) +  $\text{NaHCO}_3$ . Каталитич. гидрирование I удается с большим трудом вследствие отравления катализатора; при этом получены  $\text{cis-ArSCH}=\text{CHCOOH}$  (VIa, б). Восстановление I  $\text{NaBH}_4$  также проходит стереоспецифично; образуются  $\text{trans-ArSCH}=\text{CHCOOH}$  (VIIa, б). К р-ру 7 г КОН в 70 мл спирта прибавляют 10,7 г IIa, нагревают 15 мин., разбавляют водой, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  и эфиром, подкисляют и извлекают эфиром Ia, выход 72,6%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Из IIб аналогично получают Iб, выход 87%, т. пл. 92—93° (из бал.-петр. эф.). 3,88 г VIб или VIIб обрабатывают 3,2 г  $\text{Br}_2$  в 45 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагревают до прекращения выделения  $\text{HBr}$  (~2 часа), выливают в воду и получают Iб, выход 94%, т. пл. 186—187° (из бал.). Р-р б г IIIa в 15 мл абс. эфира прибавляют за 30 мин. в токе сухого  $\text{N}_2$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 1,2 г Mg, 8 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 80 мл эфира), нагревают 2 часа, переносят в автоклав емк. 0,5 л, содержащий 200 г сухого  $\text{CO}_2$ , и оставляют на 16 час. при ~20° и 15—20 ат, выделяют Ia с выходом 44%. IIб при аналогичной обработке дает Iб с выходом 89%. 14,9 г  $\text{BrC}\equiv\text{CCOONa}$  и 3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 40 мл абс. спирта нагревают 2 часа и выделяют IV, выход 58%, т. пл. 32—33°, т. кип. 73—74°/15 мм. Р-р 2,48 г V в 10 мл эфира прибавляют при 0° в токе  $\text{N}_2$  к 25 мл эфирного р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 0,54 г Mg), полученный р-р прибавляют также при 0° в токе  $\text{N}_2$  к р-ру 3,54 г IV в 15 мл эфира в присутствии 0,2 г  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ , перемешивают 8 час. при ~20° и выделяют этиловый эфир Iб (VIII), выход 12,3%, т. кип. 104—106°/0,005 мм, 125—127°/0,02 мм. 17,7 г IV, 12,4 г V и 16,2 г  $\text{NaHCO}_3$  в 120 мл спирта нагревают на водяной бане 20 мин., упаривают и выделяют VIII с выходом 40,3%. 0,5 г VIII омыляют нагреванием 20—30 мин. с р-ром 0,15 г  $\text{NaOH}$  в 10 мл разб. спирта (1:1), выход Iб 57%. I г Iб гидрируют в спирте над 5 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$  и получают VIб с выходом 12%, т. пл. 143—144° (из бал.-петр. эф.). Аналогично из Ia получают VIa, выход 9%, т. пл. 105—106°. I г Iб гидрируют в спирте над 5 мл скелетного Ni ( $W = 5$ ) и получают 0,15 г VIб. Выход VIa при аналогичной р-ции 12%. К р-ру 0,5 г Ia в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  («диглим») медленно прибавляют при 0° в токе  $\text{N}_2$  р-р 0,1 г  $\text{NaBH}_4$  в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , оставляют на 10 мин. при ~20° и выделяют VIIa, выход 80%, т. пл. 126—128° (из литр.). Из Iб аналогично (с выходом ~100%) получена VIIб, т. пл. 137—138°.

В. Беликов

5Ж118. Синтез *cis*- и *trans*-1-арилсульфон-1-метил-2-галогеноэтиленов. Maioli L., Modena G., Taddei F. Sintesi di *cis* e *trans* 1-aril-solfoni-1-metil-2-alogeno etileni. «Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna», 1960, 18, № 2, 58—65 (итал.; рез. англ.).—В связи с исследованием механизма нуклеофильного замещения галогеноэтиленов синтезированы *cis*- и *trans*- $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHX}$  (Ia—г; здесь и далее а  $\text{R} = \text{H}$ , X = Cl; б  $\text{R} = \text{CH}_3$ , X = Cl; в  $\text{R} = \text{NO}_2$ , X = Cl; г  $\text{R} = \text{NO}_2$ , X = Br) (*cis* и *trans* по отношению к S и X). *Trans*-Ia—в получены по схеме:  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SCl}$  (II) +  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

(III)  $\text{trans-}n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SC}(\text{CH}_3)=\text{CHCl}$  (IV—в)  $\rightarrow$  *trans*-Ia—в. *Trans*-Iг получен при изомеризации *cis*-Iг. Синтез *cis*-Ia—г проводят по схеме:  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SH} + \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCl}$  (V) или  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CBr}$  (VI)  $\rightarrow$  *cis*-IVб—г  $\rightarrow$  *cis*-Iб—г. Под действием УФ-света *trans*-Ia—в изомеризуются в *cis*-Ia—в. При замещении галогена в *cis*- и *trans*-I ионами  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$  происходит сохранение конфигурации и получают соответственно *cis*- и *trans*- $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHR}'$  (VII); при действии дибутиламина и циклогексиламинна из каждой пары стереоизомеров получается только один продукт. В 100 мл абс. этилацетата пропускают ток III и через 10 мин. в течение 2 час. прибавляют 0,1 моля II, прекращая ток III, так чтобы он был всегда в небольшом избытке, оставляют на 12—24 часа и выделяют *trans*-IVa—в. Приведены IV и т. кип. в °C/мм: а, 126/15; б, 138—139/16; в, —, т. пл. 40—41° (из петр. эф.). Окисление IV проводят по описанной методике (РЖХим, 1957, № 8, 26792) и получают *trans*-Ia—в. Приведены I и т. пл. в °C: а, 53—54 (из петр. эф.); б, 49—50; в, 100—101 (из бал.-литр.). В аэтилий р-р 2 молей КОН в бутаноле в токе  $\text{N}_2$  прибавляют за 30 мин. 1 моль 1,2,2-трихлорпропана. Выделяющийся V проходит через обратный холодильник, т-ра которого поддерживается такой, чтобы через него проходил только V. Под конец р-ции т-ра сверху холодильника доходит до 40—45°. Скопированный ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ) V непосредственно капает в р-р 0,2 моля  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SNa}$  в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После окончания прибавления V сосуд герметически закрывают и оставляют при ~20° в 12 час., после чего разбавляют водой и извлекают эфиром *cis*-IVб, в, выход ~10% (на трихлорпропан), которые окисляют в *cis*-Iб, в, выход ~100%. Приведены IV, т. кип. *cis*-IV в °C/мм, т. пл. в °C *cis*-I: б, 124—125/6, 96—97 (из литр.); в, 136—138/0,02, 136—137 (из бал.-литр.). Р-р 45 г КОН и 32 г  $\text{Br}_2$  в 300 мл воды охлаждают до ~5°, продувают азотом, сосуд закрывают и выпускают III до давл. 8—10 мм Hg. Это давление поддерживают при помощи III до тех пор, пока р-р не станет желтым, добавляют 100—200 мл эфира, чтобы растворить VI (на воздухе VI воспламеняется), эфирный р-р промывают водой и сушат в присутствии ~1% гидрохинона. Р-р VI, содержащий 0,1 моля VI в 200 мл эфира, прибавляют к р-ру 0,1 моля  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SNa}$  в 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на 12 час. и получают *cis*-IVг, выход 60—70%, т. пл. 45—46° (из литр.); хроматографирование на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Окислением *cis*-IVг получают *cis*-Iг, т. пл. 135—136° (из бал.). 10 г *cis*-Iг в 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  облучают 8—10 час. погруженной УФ-лампой (80 вт) и после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают *trans*-Iг, выход ~20%, т. пл. 107—108° (из бал.-петр. эф.). Замещение проводят при ~20° в метанольном р-ре эквивалентным кол-вом  $\text{CH}_3\text{ONa}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ . В случае аминов применяют их в избытке (2—4 моля). Для Iв, г время р-ции 6—12 час., для Iб 2—3 дня. Для полученных VII приведены R, R', конфигурация и т. пл. в °C:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ , *trans*, 76—77 (из бал.-литр.);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ , *cis*, 94—95;  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ , *trans*, 96—97;  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , *cis*, 124—125;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *trans*, 100—101 (из бал.);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *cis*, 79—80 (из бал.-петр. эф.);  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *trans*, 128—130 (из сл.);  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *cis*, 112—113;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , *cis*, —, 144—145 (из бал.-петр. эф.);  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , *cis*, —, 163—164;  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ , —, 52—53 (из петр. эф.);  $\text{NO}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ , —, 46—47 (из литр.).

В. Беликов

5Ж119. Новые аналептики, аналоги 1-(дифенилметил)-2-метил-2-тиопсевдомочевяны. Winthrop Stealey O., Gavin Gregory. New analeptics: 1-(diphenylmethyl)-2-methyl-2-thiopseudourea analogs. «J. Org. Chem.», 1959, 24, № 12, 1936—1939 (англ.).—Для фармакологич. испытаний синтезированы производные псевдомочевяны, гуанидина и амидина общей ф-лы  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNH}(\text{R})\text{C}=\text{NH}\cdot\text{HCl}$  (I) (указаны R, выход %, т. пл. в °C):  $\text{OCH}_3$  (Ia), 67, 124—125;  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (Iб), 84,

130—131.  $\text{NHCH}_3$ , 286—288;  $\text{CH}_3\text{COOC}$ , р-ру 117;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , кип. досуха, 0,5%-ного  $\text{COOH}$  от 44%, т. пропуск. рате (III), т.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и ~20°,  $\text{NaOCH}_3$  бромид 117—118; вания I смрта и  $\text{NaCl}$ , р-створя 6 г III. лichenie Zn-пыли пощелачи сушван т. кип. 24°. 5 г 2 часа, с дибониз (из  $\text{CH}_3$  50 мл спирта 2,7 домочевя окислят 187° (из роза и M ем 1-(2,2-ном  $\text{CH}_3$  тил-2-ти (из изо-бензофе на бензо  $\text{C}_6\text{H}_7$ ). 5Ж120. изотмоц гидразид торых а nov I. a familhidz fomilhidz Cluj», (франц.). получен =CHAr' в 5 мл с 10 мл с 182° (из 0,88 г С, несколько тично с р-ции, т  $\text{CH}_3$ , сп 189—190. CONHCa  $\text{C}_6\text{H}_4$ , а- 198—199 и 1,23 г выделя Аналепти при р-ц 194 (из вод. с



130—131;  $\text{OC}_6\text{H}_7$ -н, 55, 125—126;  $\text{OC}_6\text{H}_7$ -изо, 79, 136—138;  $\text{NHCH}_3$ , 54, 233—234;  $\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ , 50, 198—200;  $\text{CH}_3$ , 92, 286—288;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 53, 230—232. Р-р 40 г  $\text{BrCN}$  в 250 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  при охлаждении по каплям прибавляют к р-ру 117 г 1,1-дифенилметиланамина в 750 мл  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , кипятят 1 час, фильтрат выпаривают в вакууме досуха, остаток кипятят в 0,5 л этанола и 2,5 л водн. 0,5%-ного  $\text{NaOH}$  несколько минут, из фильтрата  $\text{CH}_3\text{COONHCH}_2\text{CH}_3$  осаждают дифенилметилдианамид (II), выход 44%, т. пл. 121—122°. В р-р 20,8 г III в 600 мл эфира пропускают избыток  $\text{HCl}$ -газа, получают 26 г хлоргидрата (XГ) 1-хлор-N-(дифенилметил)-формамидина (III), т. пл. 180—181° (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Р-р 10 г III в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  кипятят 30 мин. и оставляют на 16 час. при  $-20^\circ$ , получают Ia. Основание получено действием  $\text{NaOCH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  на Ia, выход 83%, т. пл. 105—107°; бромидрат, т. пл. 122—123°; йодгидрат (ИГ), т. пл. 117—118°; малеат, т. пл. 157—158°. Т-ра плавления основания 16 83—84°. Суспензию 14,6 г Ia в 25 мл абс. спирта и 2,3 г Na кипятят 16 час., отфильтровывают  $\text{NaCl}$ , р-ритель удаляют в вакууме, твердый остаток растворяют в воде, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и получают 6 г III. 2-( $\alpha$ -аминобензил)-пиридин (IV) получен кипячением 120 г оксима Фенил-2-пиридилкетона, 240 г  $\text{Zn}$ -пыли, 800 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 30 мл воды 2 часа, подщелачиванием фильтрата, извлечением эфиром, высушиванием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и перегонкой, выход IV 69 г, т. кип. 150—165°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5961; ди-XГ, т. пл. 242—244°. 5 г IV и 2 г  $\text{CH}_3\text{NCS}$  в 50 мл абс. спирта кипятят 2 часа, охлаждают, эфиром осаждают 6 г 1-( $\alpha$ -2-пиридилбензил)-3-метил-2-тиомочевны (V), т. пл. 165—166° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 4,1 г ИГ V (ИГ в ацетоне) и 2,1 г  $\text{CH}_3\text{J}$  в 50 мл спирта кипятят 3 часа, охлаждают, эфиром осаждают 2,7 г 1-( $\alpha$ -2-пиридилбензил)-2,3-диметил-2-тиосево-мочевны, т. пл. 182—183° (из сп.). 1-(2,2-дифенил-2-оксэтил)-2-тиомочевина с выходом 42%, т. пл. 185—187° (из сп.), получена из ХГ  $\alpha$ -(аминоэтил)-бензгидрола и  $\text{NH}_4\text{SCN}$  кипячением в ксилоле. Метилгирование 1-(2,2-дифенил-2-оксэтил)-2-тиомочевны посредством  $\text{CH}_3\text{J}$  получен ИГ 1-(2,2-дифенил-2-оксэтил)-2-метил-2-тиосево-мочевны, выход 69%, т. пл. 150—151° (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Метилгированием  $\text{CH}_3\text{J}$  тиосемикарбазона бензофенона получен ИГ 3-метил-3-тиосемикарбазон бензофенона, выход 93%, т. пл. 192—194° (из  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

И. Зайцев  
5Ж120. О некоторых реакциях присоединения к изотиоцианатам. III. Присоединение арилсульфонилгидразидов к фенилизотиоцианатам и получение некоторых арилсульфонилгидразидов. Silberg A.I., Proinov I. Surplus aditii la senevoli. III. Aditia arilsulfonilhidrazidelor la senevoli si prepararea unor arilsulfonilhidrazone. «Studii si cercetari chim. Acad. RPR Fil. Cluj», 1959, 10, № 2, 329—334 (рум.; реф. русск., франц.). Для синтеза в-в бактериостатич. действия получен ряд  $\text{ArSO}_2\text{NHNHC}(=\text{S})\text{NHR}$  (I) и  $\text{ArSO}_2\text{NHN}=\text{CHAr}'$  (II). 2 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$  (III) и 1,57 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$  в 5 мл спирта нагревают до гомогенности, прибавляют 10 мл спирта, получают I ( $\text{Ar} = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) (Ia), т. пл. 182° (из сп.). Смешивают 0,8 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(=\text{S})\text{NHNH}_2$  и 0,88 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ , прибавляют 2—3 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают несколько минут до растворения, получают Ia. Аналогично синтезируют I [приводятся Ar, R, р-ритель при р-ции, т. пл. в °C (из пиридина-сп.)]:  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , спирт, 156—157° (из сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\alpha$ -нафтил,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 180—190°; 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , пиридин, 214°; 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}=\text{CH}_2$ , спирт, 206—207°; 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ ,  $\alpha$ -нафтил, пиридин, 225°; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 198—199°; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 131—133, 2 г III и 1,23 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  в 3,5 мл спирта кипятят 2—3 мин., выделяют II ( $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ), т. пл. 116—117° (из сп.). Аналогично получают II (приводятся Ar, Ar', р-ритель при р-ции, т. пл. в °C): 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , спирт, 194° (из водн. сп.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , спирт, 126—127° (из водн. сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , спирт, 150—151° (разл.; из

сп.); 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , спирт, 218—219° (из сп.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , спирт, 154—156° (из сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{HO}-3-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , спирт, 90—91° (из сп.); 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{HO}-3-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , пиридин, 182—183° (из пиридина-сп.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{HO}-3-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , пиридин, 212—213° (из пиридина-сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , спирт, 198—202° (из сп.); 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , спирт, 232—233° (из пиридина-сп.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , спирт, 219—222° (разл.; из водн. сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 14, 57155.

В. Скородумов  
5Ж121. Изотиоцианаты. III. Синтез м- и л-изотиоцианатов производных диметиламиноазобензола. Antoš Kamil. Izotiofyanáty. III. Príprava m-izotiofyanatých a p-izotiofyanatých derivátov dimetylaminobenzozénu. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 2, 105—118 (словацк.; реф. русск., нем.). При продолжении поисков новых противораковых препаратов, действующих на ядерное в-во клеток, синтезированы  $\text{SCNC}_6\text{H}_4(\text{R})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I). Предлагаются две схемы синтеза: 1)  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{NH}_2$  (II)  $\rightarrow$   $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (III)  $\rightarrow$   $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (IV)  $\rightarrow$  I; 2) II  $\rightarrow$   $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  (V)  $\rightarrow$   $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  (VI)  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4(\text{R})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (VII)  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  I. Схема I более выгодна. 0,5 моля II ( $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ) при нагревании растворяют в 400—600 мл  $\text{HCl}$  (1:1), прибавляют 300 мл воды, при 0—3° диазотируют 0,5 моля  $\text{NaNO}_2$  в 100 мл воды, фильтрат при  $<5^\circ$  вливают в смесь 0,5 моля 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в 100 мл конц.  $\text{HCl}$  с насыщ. р-ром 280—380 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , через 2 часа получают III (приводятся R, положение R, положение  $\text{NO}_2$ -группы, выход в %, т. пл. в °C): H, —, 3, 93, 172—173; H, —, 4, 90, 236—239;  $\text{CH}_3$ , 3, 4, 75,5, 158—159;  $\text{CH}_3$ , 4, 3, 90,5, 148—149;  $\text{CH}_3$ , 2, 4, 72,5, 167—168;  $\text{CH}_3$ , 2, 5, 82,4, 170, 0,25 моля III в 1,5—2 л горячего спирта и 232 г  $\text{Na}_2\text{S}$  в 200 мл воды кипятят 2 часа, выливают в 6 л воды, осадок промывают водой, растворяют в ~800 мл горячего спирта, очищают углем, выделяют IV (метод А). К 0,25 моля V в 250—400 мл спирта и 500 мл воды прибавляют 45 г Fe-порошка, нагревают до кипения, постепенно прибавляют 240 мл 33%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отгоняют спирт, к фильтрату прибавляют конц.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до pH 8, горячим фильтруют, выпаривают до остатка ~250 мл, 0,33 моля выделившегося VI в 30 мл конц.  $\text{HCl}$  и 20 мл воды диазотируют при 0—5° 0,33 моля  $\text{NaNO}_2$  в 50 мл воды, выливают постепенно в охлажд. до 0° р-р 0,66 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в 200 мл спирта, оставляют на 2 часа, VII перекристаллизовывают с углем из разб. спирта. 0,1 моля VII и 300 мл 25%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кипятят 1 час, разбавляют 1 л воды, охлаждают, подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$ , получают IV (метод Б) (приводятся R, положение R, положение  $\text{NH}_2$ -группы, выход по методу А и по методу Б в %, т. пл. в °C): H, —, 3, 45,5, 12,5, 171—172; H, —, 4, 36,8, 13,4, 191—192;  $\text{CH}_3$ , 3, 4, 46, —, 217;  $\text{CH}_3$ , 4, 3, 33,5, 9,5, 225—226;  $\text{CH}_3$ , 2, 4, 45,5, —, 155—156;  $\text{CH}_3$ , 2, 5, 46, 11,5, 148—149. 0,05 моля IV в 70—200 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляют постепенно к 0,06 моля  $\text{CSCl}_2$ , 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , 4 г порошка  $\text{CaCO}_3$  и 150 мл воды, размешивают 1 час, органич. слой высушивают  $\text{CaCl}_2$ , удаляют р-ритель, остаток растворяют в 300—500 мл горячего  $\text{C}_6\text{H}_6$ , очищают хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выделяют I (приводятся R, положение R, положение  $\text{SCN}$ -группы, выход в %, т. пл. в °C): H, —, 3, 64, 106; H, —, 4, 62, 171—172;  $\text{CH}_3$ , 3, 4, 66, 162—163;  $\text{CH}_3$ , 4, 3, 78, 122;  $\text{CH}_3$ , 2, 4, 77,5, 129;  $\text{CH}_3$ , 2, 5, 80,5, 153—154. Приведены кривые ИК-спектров I и IV. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 3, 9225.

В. Скородумов  
5Ж122. Замещенные сульфамиды, мочевины и алкил-3-нитрофталимиды как производные для идентификации пептид, гептил-, октил- и дециламинов. Sasin Richard, Longo Frederick R., Carey Francis A., Paulson Charles M., Jr., Sasin George S. Substituted sulfonamides, ureas, and

блятрия  
тают в ОС  
рий раство  
после охл  
50—55%.  
увет  $\text{Na}_2\text{S}$   
затем 6 г  
После ох  
воды, под  
(II R = C  
ного спир  
до тех пор  
ют и извл  
получены  
г.  $\text{CH}_3\text{COO}$   
т. пла. в  
 $\text{CH}_3\text{COO}$   
 $\text{COOH}$ ), 60  
56, 135—1  
168/1, 121;  
124;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$   
107;  $\text{CH}_3\text{CO}$   
172/1, 94.  
этиловых  
ролки их  
5Ж127.  
щества.  
Фенилсουλ  
во R. Anti  
Ed. scient.  
Описание  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$   
6 R =  $\text{CH}_3$   
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COO}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{R}$   
 $\text{SO}_2\text{H}$  (IV  
(Va—d)  
посредств  
ключение  
ки получ  
 $\text{COOH}$  (V  
ки  $\text{H}_2\text{O}$   
окисления  
и  $\alpha$ - $\text{HOOC}$   
получены  
 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}$   
при 110°  
150 г, зате  
лонный  
туют и  
III превр  
А. Т. и др  
раствору  
39 RhaI  
пятит 24  
После изо  
 $\text{CH}_3\text{Cl}$ , В  
пропуска  
соев ( $\sim$   
ой  $\text{HCl}$  ес  
свой эфир  
растворя  
25—35°, п  
батьбу по  
гично по  
лед.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
тиосемик  
угодно  
1 г.  $\text{NaO}$   
12 час.  
и охлад  
39 V, 39

фильтруют и после обработки р-ром  $K_3Fe(CN)_6$  получают  $n-OHC_6H_4SSC_6H_4CHO$ , т. пл.  $108^\circ$  (из сл.), который растворяют при кипячении в насыщ. р-ре  $Na_2S$ , и после охлаждения до  $0^\circ$  выделяют Na-соль I, выход 50–55%. 5 г  $ClCH_2COOH$  в 10 мл воды точно нейтрализуют  $Na_2CO_3$ , добавляют несколько капель 1 н. NaOH, затем 6 г Na-соли I и нагревают 1 час при  $50-60^\circ$ . После охлаждения растворяют осадок прибавлением воды, подкисляют HCl-к-той и выделяют  $n-RSC_6H_4CHO$  ( $R = CH_2COOH$ ). К р-ру 4 г Na-соли I в 50 мл 50%-ного спирта прибавляют 3,3 г  $ClCH_2COOC_2H_5$ , кипятят до тех пор, пока р-р не станет нейтральным, упаривают и плавяют эфиром II ( $R = CH_2COOC_2H_5$ ). TCK II получают в 20%-ной  $CH_3COOH$  (для к-т) или в лед.  $CH_3COOH$  (для эфиров). Приведены R, выход в %, т. пл. в  $^\circ C$  и т. пл. в  $^\circ C$  TCK для к-ты, выход в %, т. жид. в  $^\circ C$ /мм и т. пл. в  $^\circ C$  TCK для этилового эфира:  $CH_3COOH$  (IIa), 82, 177 (из воды), 205 (из разб.  $CH_3COOH$ ), 60, 146–149/1, 103;  $CH(CH_3)COOH$ , 80, 101, 197, 56, 135–138/1, 147;  $CH_2CH_2COOH$ , 70, 105, 209, 66, 165–168/1, 121;  $CH(C_2H_5)COOH$ , 45, масло, 182, 53, 150–153/1, 124;  $C(CH_3)_2COOH$  (IIb), 48, масло, 219, 42, 144–148/1, 107;  $CH[CH(CH_3)]_2COOH$  (IIв), 45, масло, 183, 38, 170–172/1, 94. Наиболее активными *in vitro* оказались TCK этиловых эфиров IIa–в, однако в присутствии сыворотки их активность пропадает.

В. Беликов

**5Ж127. Синтетические противотуберкулезные вещества.** Сообщение II. Тиосеникарбазоны  $\alpha$ -(*n*-алдо-фенилсульфонил)-карбоновых кислот и эфиров. T. Grave R. Antitubercolari di sintesi. Nota II. Tiosemicarbazoni di  $\alpha$ -solfonil (*p*-aldofenil) acidi ed esteri. «Farmaco. Ed. scient.», 1960, 15, № 7, 474–482 (итал.; рез. англ.).— Описано получение тиосеникарбазонов (TCK)  $n-OHC_6H_4SO_2R$  (Ia—д альдегиды; везде  $R = CH_2COOH$ ,  $R = CH(CH_3)COOH$ ,  $R = C(CH_3)_2COOH$ ) по схеме:  $n-HOOC-C_6H_4SO_2R$  (Ia—д альдегиды; везде  $R = CH_2COOH$ ,  $SO_2H$  (IV) → этиловые эфиры (ЭЭ)  $n-NCC_6H_4SO_2R$  (Va—д) → ЭЭ Ia—д → TCK ЭЭ Ia—д → TCK Ia—д. Непосредственное омыление ЭЭ I в I не удается, за исключением Ib и то с незначительным выходом. Попытки получения Ia, в путем окисления  $n-OHC_6H_4SCH_2COOH$  (VI) и  $n-OHC_6H_4SCH_2CH_2COOH$  (VII) при помощи  $H_2O_2$  не привели к желаемым результатам; после окисления VI получили  $n-OHC_6H_4SOCH_2COOH$  (VIII) и  $n-HOOC_6H_4SOCH_2COOH$  (IX), а после окисления VII получили  $n-OHC_6H_4SOCH_2CH_2COOH$  (X) и  $n-HOOC_6H_4SOCH_2CH_2COOH$  (XI). 122 г II и 257 г  $PCl_5$  нагревают при  $110^\circ$  с холодильником Либиха до потери в весе 150 г, затем нагревают под вакуумом при  $170^\circ$ , расплавленный отгон выливают на лед, через 5–6 час. фильтруют и получают III, выход 60–65%, т. пл.  $111-112^\circ$ . III превращают в IV\* по описанной методике (Fuller A. T. и др., J. Chem. Soc., 1945, 633). 1 моль Na-соли IV растворяют в небольшом кол-ве воды, добавляют 1 моль  $3RNaI$  и спирт до гомогенизации горячего р-ра и кипятят 24 часа (в случае  $BrCH_2CH_2COOC_2H_5$  40 час.). После испарения спирта ЭЭ V извлекают эфиром или  $CHCl_3$ . В суспензию 7,5 г  $SnCl_2$  в 45–50 мл абс. эфира пропускают сухой HCl до образования двух жидких слоев (~3 часа), добавляют р-р 6,5 г ЭЭ Va, пропускают HCl еще 4–5 час., оставляют на ~12 час., сливают слой эфир +  $CHCl_3$ , из остатка удаляют HCl в вакууме, растворяют в воде и выдерживают 45–20 мин. при  $25-35^\circ$ , после чего извлекают эфиром и продукт обрабатывают штр. эфиром в  $CCl_4$ , получают ЭЭ Ia. Аналогично получены ЭЭ Ib–д. К р-ру 2 г ЭЭ I в 7–8 мл лед.  $CH_3COOH$  прибавляют при  $50-60^\circ$  конц. водн. р-р тиосеникарбазида (1,2 моля на 1 моль I), кипятят несколько минут и получают TCK ЭЭ I. 1 г TCK ЭЭ I в 1 н. NaOH (3 моля на 1 моль эфира) перемешивают 12 час. и выделяют TCK I. Все продукты перекристаллизованы из разб.  $CH_3COOH$ . Приведены V, т. пл. в  $^\circ C$  ЭЭ I, TCK ЭЭ I и TCK I; а, 69, 54, 208, 220; б, 78,

61, 196, 206; в, 85, —, 180, 218; г, 66, 65, 156, 180; д, 76, 77, 180, 210. После окисления VI при помощи 1 моля  $H_2O_2$  в  $CH_3COOH$  получен VIII, т. пл.  $153-154^\circ$  (из воды); при использовании 2 и более молей  $H_2O_2$  получается IX, т. пл.  $239^\circ$ . Аналогично из 1,8 г VII получают 1,2 г X, т. пл.  $149^\circ$  или, при использовании 3 молей  $H_2O_2$ , XI, т. пл.  $158^\circ$ . По отношению к туберкулезным бактериям наиболее активны TCK ЭЭ I, однако эта активность пропадает в присутствии сыворотки крови.

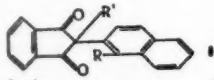
В. Беликов

**5Ж128. 2-замещенные индандионы-1,3.** Horton R. L. Murdock K. C. 2-Substituted 1,3-indandiones. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 938–941 (англ.).— В ходе изучения антикоагулянтов крови синтезирован ряд 2-ацил-(I) и 2-арилиндандионов-1,3 (II). Взаимодействием 2,3-( $CH_3O$ ) $_2C_6H_3CHO$  (III) с фталидом (IV) получен 3-( $\alpha$ -окси-2,3-диметоксифенил)-фталид (V), что подтверждает механизм образования II из ароматич. альдегидов и IV через соответствующий альдол. Из 4-метоксифталевого ангидрида (VI) и  $C_6H_5CH_2COOH$  (VII) получен 5-метокси-2-фенилиндандион-1,3 (VIII). Попытка синтеза амида 1,3-диоксоинданкарбонной-2 к-ты (IX) из этилового эфира (ЭЭ) 1,3-диоксоинданкарбонной-2 к-ты (X) привела к образованию ЭЭ 1-имино-3-оксоинданкарбонной-2 к-ты (XI). Из диэтилфталата (XII) и  $CH_3CN$  получен нитрил 1,3-диоксо-2-инданкарбонной-2 к-ты (XIII), который гидролизован до IX. К суспензии 0,9 моля  $CH_3ONa$  в 1,52 моля XII при  $70^\circ$  прибавляют р-р 0,3 моля  $n-HOOC_6H_4COCH_3$  в 100 мл XII, нагревают 13 час. при  $100-110^\circ$ , по охлаждении добавляют 300 мл воды и 100 мл  $C_6H_6$ , нагревают до растворения, водн. р-р разбавляют 400 мл спирта, нагревают до кипения, подкисляют 80 мл конц. HCl и по охлаждению получают 2-(4-оксифенил)-индандион-1,3, выход 60%, т. пл.  $279^\circ$  [разл.; из  $C_6H_5OCH_2CH_2OH$  (XIV) (испр.)]. Аналогично получены следующие I [указаны 2-ацил, т-ра р-ции в  $^\circ C$ , выход в %, т. пл. в  $^\circ C$  (испр.)]: 4-хлорбензоил, кипячение, 5, 184 (из водн. XIV); 4-хлорнафтоил-1,  $100-120^\circ$ , 8, 200–201 (из XIV); 4-этилбензоил, кипячение, 9, 87 (из водн. сл.); никотиноил,  $30-40^\circ$ , 7, 306–308 [из  $(CH_3)_2NCOH$ ]. Смешивая горячие р-ры 0,5 моля III в 50 мл абс. спирта и 0,5 моля IV в 50 мл абс. спирта, при  $20^\circ$  к смеси прибавляют р-р 0,5 моля  $CH_3ONa$  в 100 мл абс. спирта, через 5 час. ( $65^\circ$ ) добавляют 150 мл спирта, нагревают до кипения, подкисляют 51 мл конц. HCl и по охлаждению получают 2-(2,3-диметоксифенил)-индандион-1,3 (XV), выход 27%, т. пл.  $148-149^\circ$  (испр.; из сл.). Аналогично получены следующие II [указаны 2-арил, т-ра р-ции в  $^\circ C$ , выход в %, т. пл. в  $^\circ C$  (испр.)]: 2-хлорфенил, кипячение, 31, 185 (из абс. сл.); 2,6-дихлорфенил, кипячение, 25, 158 (из абс. сл.); 4-окси-3-метоксифенил, кипячение, 17, 225–231 (из XIV); 4-оксифенил, 62, 11, 178–179 (из XIV); 2-метоксифенил, 55, 24, 172 (из XIV); 3,4-метилendioксифенил, кипячение, 29, 160 (из абс. сл.). Маточный р-р после отделения XV выдерживают 2 недели при  $-20^\circ$  и получают V, выход 13%, т. пл.  $141^\circ$  (из сл.). К 0,002 моля V прибавляют р-р 0,0022 атома Na в 3,5 мл абс. спирта, кипятят 20 мин., по охлаждении прибавляют по каплям 1,9 мл конц. HCl, упаривают досуха, остаток экстрагируют  $CHCl_3$  и получают XV, выход 19%. Смесь 0,078 моля VI, 0,087 моля VII и 0,5 г безводн.  $CH_3COONa$  нагревают при  $230-245^\circ$ , отгоняя за 2 часа ~1 мл дистиллята, по охлаждению добавляют 100 мл абс. спирта, нагревают до  $\sim 60^\circ$ , постепенно добавляют р-р 0,091 моля  $CH_3ONa$  в 50 мл абс. спирта, нагревают 5 мин. при  $70-80^\circ$ , добавляют 70 мл воды и 50 мл 2 н. HCl и по охлаждению получают VIII, выход 76%, т. пл.  $187^\circ$  (из сл.). К 3 молям  $CH_3COONH_4$  при  $100^\circ$  прибавляют 0,3 моля Na-соли X, размешивают при  $110-115^\circ$  40 мин., горячий плав выливают в 450 мл горячей воды и по охлаждению получают XI, выход 13%, т. пл.  $242-244^\circ$  (из XIV). Смесь 4 молей  $CH_3OH$ , 5 молей  $CH_3CN$  и 2 молей XII



кипятят 2 часа, добавляют 200 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , кипятят еще 4 часа, но охлаждении добавляют эфир, осадок растворяют в воде, р-р подкисляют конц.  $\text{HCl}$  и получают XIII, выход 68%, т. пл. 205–206° (разл.; из тетрагидрофурана-бэл.). В 8 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при охлаждении растворяют 2 г XIII, через ~16 час. (~20°) выливают в воду и получают IX, выход 0,9 г. Приведены данные ИК-спектров IX и XIII.

Р. Журия  
5Ж129. О фталидах и индандионах-1,3. VI. Получение галоидо- и нитропроизводных  $\beta$ -нафталфталида и 2-( $\beta$ -нафтил)-индандиона-1,3. К химии нафталинового ядра и индандиона-1,3. Furdík M., Hrnčiar P. O fthalidoch a indandionoch (1,3), VI. Stúdiu pírpravu halogénderivátov a nitroderivátov  $\beta$ -naftalfthalidu a 2-( $\beta$ -naftyl)-indandionu (1,3). Príspevok k chemizmu naftalénového jadra a indandionu (1,3). «Chem. zvesti», 1960, 14, № 1, 44–58 (словацк.; рез. русск., нем.).—Для изучения зависимости антикоагуляционного действия индандионов-1,3 от их строения синтезированы замест. 2-( $\beta$ -нафтил)-индандиона-1,3 общей ф-лы (I) и ряд исходных замест.  $\beta$ -нафталфталидов (II) замест. соединением). Доказано вступление катионных заместителей в положение 1'  $\beta$ -нафтильной группы фталида. В со-



гласии с работой о производных  $\alpha$ -нафталфталида (РЖХим, 1959, № 12, 42404) подтверждено активирующее влияние фталидного остатка на катионное замещение в нафталиновом ядре исходного II. Вследствие пространственных затруднений 1'-бром- $\beta$ -нафталфталомид не получается при бромировании дибромидом II (III) или 1-бром-II (IIa). Проведено сравнение термич. устойчивости 2-йодзамещ. I с аналогичными 2-йодпроизводными 2-[4-X-нафтил-(1')]-индандиона-1,3. Подтверждено, что  $\beta$ -нафтильная группа при индандионовом скелете понижает термич. устойчивость 2-йодзамещ. по сравнению с  $\alpha$ -нафтильной группой. Приведены объяснения тому, что  $\text{NO}_2$ -группа в I ( $\text{R} = \text{NO}_2$ ,  $\text{R}' = \text{J}$ ) не увеличивает термич. устойчивость производного в той степени, в которой этого можно было бы ожидать на основании сравнения индукционных и мезомерных эффектов со стабильностью аналогичных 1'-галоидопроизводных. Причиной этого авторы считают нарушение копланарности. К 0,037 моля II в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  постепенно прибавляют 0,041 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в 20 мл  $\text{CHCl}_3$ , кипятят 30 мин., прибавляют 200 мл спирта, выпариванием р-рителя выделяют 62% 1'-хлор-II (IIb), т. пл. 227° (из сп.-хлф.). К кипящему р-ру 0,037 моля II в 120 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  прибавляют 5,95 г  $\text{Br}_2$ , по охлаждению и прибавлении 150 мл спирта выделяется 79% IIa, т. пл. 229° (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  или из сп.-хлф.). Аналогично  $\alpha$ -изомеру (см. ссылку выше) синтезируют 1'-нитро-II (IIв), т. пл. 284°. К 0,037 моля II в 120 мл  $\text{CHCl}_3$  при ~20° прибавляют 5,95 г  $\text{Br}_2$  в 30 мл  $\text{CHCl}_3$ , через 20–30 мин. отделяют непрореагировавший II, прибавлением 200 мл спирта из фильтрата выделяется 88% III, т. пл. 180–182° (из сп.-хлф.). Для I, полученных аналогично изомерным в-вам (см. ссылку выше), приводятся  $\text{R}, \text{R}'$ , т. пл. в °C: Cl, H, 221–222; Br, H, 208–209;  $\text{NO}_2$ , H, 278–279; Cl, Cl, 190–193; Cl, Br, 220 (разл.); Cl, J, 189 (разл.); Cl,  $\text{NO}_2$ , 163 (разл.); Br, Cl, 220 (разл.); Br, Br, 230–235 (разл.); Br, J, 225 (разл.); Br,  $\text{NO}_2$ , 169–170;  $\text{NO}_2$ , Cl, 195 (разл.);  $\text{NO}_2$ , Br, 182 (разл.);  $\text{NO}_2$ , J, 148 (разл.);  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , 177; H, Cl, 115–116; H, Br, 113–114; H, J, 45 (разл.); H,  $\text{NO}_2$ , 157 (разл.). К 0,01 моля IIa—в и 7 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  постепенно прибавляют 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают, фильтрат разбавляют водой, осадок растворяют в  $\text{NaHCO}_3$ , подкислением  $\text{HCl}$  выделяют 1-замещ. нафтойные-2 к-ты с выходом 25–30% [приводятся заместители, т. пл. в °C (из бэл.)]:

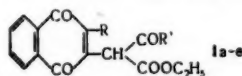
Cl, 195–196; Br, 191;  $\text{NO}_2$ , 237–239. Те же результаты получают при окислении II—в  $\text{KMnO}_4$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 96443. В. Скородумов  
5Ж130. Тетрациклины. Часть II. 3-карбокситетралон-1 как промежуточные продукты в синтезе гидронафтацена. Pandit A. L., Seshadri S., Kulkarni A. B. Tetracyclines. Part II. 3-carboxy-1-tetralones as intermediates for the synthesis of hydronaphthacene. J. Sci. and Industr. Res., 1960, BC19, № 5, B155–B160 (англ.).—Конденсацией 7-метокси-3-карбокситетралона-1 (I) с  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (II) получают 2-(4-метоксибензильден)-1 (III), при восстановлении которого образуются, в зависимости от условий, 2-(4-метоксибензильден)-1 (IV) или лактон 7-метокси-3-карбокси-2-(4-метоксибензильден)-тетралона-1 (V). Циклизацией IV получают 2,8-диметокси-5,5а,6,11,11а,12-гексагидронафтадион-6,12 (VI), образующийся также при циклизации дивинилинтарной к-ты (VII), полученной восстановлением дивинилинтарной к-ты (VIII). Конденсацией 5,6-диметокси-3-карбокситетралона-1 (IX) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (X) получается 2-бензильден-IX (XI), при восстановлении которого получают 2-бензил-IX (XII). Циклизация XII приводит к 1,4-диметокси-5,5а,6,11,11а,12-гексагидронафтадиону-6,12 (XIII). IX получен циклизацией 2,5-диметоксибензильнтарной к-ты (XIV). XIV образуется при восстановлении 2,5-диметоксибензильнтарной к-ты (XV), получаемой наряду с ди-2,5-диметоксибензильнтарной к-той (XVI) конденсацией 2,5-диметокси-X (XVII) с  $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (XVIII). К смеси 1 г I (т. пл. 149–150°) и 1 мл II в 4 мл спирта добавляют 10 г КОН в 5 мл воды, через 1 час добавляют воду, подкисляют  $\text{HCl}$  и получают III, выход 1,1 г, т. пл. 180–181° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 0,5 г III гидрируют 15 мин. при 1,4 ат в р-ре  $\text{NaOH}$  в присутствии 0,3 г скелетного Ni. Фильтрат подкисляют и получают IV, выход 0,3 г, т. пл. 167–169° (из этилацетата-птр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 230–232° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При гидрировании III в течение 1 часа получают V, выход 0,2 г, т. пл. 127–128° (из бэл.-птр. эф.). 0,5 г IV растворяют в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , добавляют  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кипятят 2 часа, обрабатывают обычным образом и получают VI, выход 0,3 г, т. пл. 240° (из бэл.); ДНФГ, т. пл. 308° (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ). VIII гидрируют над скелетным Ni (3,2 ат, 4 часа) и получают VII, т. пл. 200–201° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 1 г VII в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 6 час. с  $\text{P}_2\text{O}_5$  и получают VI. К р-ру  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (из 12 г Na в 120 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) добавляют 4 г XVII в 12 мл XVIII, кипятят 4 часа, добавляют 120 мл воды, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , подкисляют  $\text{HCl}$  до pH 7, отделяют масло, р-р подкисляют конц.  $\text{HCl}$ , через 12 час. фильтруют, промывают водой и получают XVI, выход 0,250 г, т. пл. 220–222° (из этилацетата-птр. эф.). При охлаждении маточного р-ра получают XV, выход 2,3 г, т. пл. 173–175° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 5 г XV в р-ре 2,5 г КОН в 50 мл воды титруют над 3 г скелетного Ni (3,5 ат, 6 час., 20°), фильтрат подкисляют разб.  $\text{HCl}$ , экстрагируют эфиром и получают XIV, выход 2,9 г, т. пл. 155–156° (из этилацетата-птр. эф.). К р-ру полифосфорной к-ты добавляют 1 г XIV, нагревают при 100° 35–40 мин., выливают в ледяную воду и получают IX, выход 0,65 г, т. пл. 197–198° (из воды); ДНФГ, т. пл. 246–247° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К 1 г IX и 0,45 г X в 10 мл спирта добавляют 10 мл 45%-ного КОН, через 12 час. при 20° подкисляют разб.  $\text{HCl}$  и получают XI, выход 0,7 г, т. пл. 195–196° (из бэл.). ДНФГ, т. пл. 255–257° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 0,6 г XI в р-ре 0,2 г КОН в 25 мл воды гидрируют над 0,3 г скелетного Ni (1 ат, 20°, 20 мин.) и получают XII, выход 0,28 г, т. пл. 175–176° (из сп.). К р-ру 0,2 г XII в 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 2,5 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кипятят 40 мин. и получают XIII, выход 0,065 г, т. пл. 223° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 265°. Приведены УФ-спектры, полученных соединений.

Часть I см. РЖХим, 1961, 1Ж355. Л. Лунашин  
5Ж131. Тетрациклины. Часть III. Синтезы заместителей гидронафтаценов. Seshadri S., Kulkarni

A. B. T. hydronaphthacene, BC19, № 5, B155–B160 (англ.).—Конденсацией 7-метокси-3-карбокситетралона-1 (I) с  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  (II) получают 2-(4-метоксибензильден)-1 (III), при восстановлении которого образуются, в зависимости от условий, 2-(4-метоксибензильден)-1 (IV) или лактон 7-метокси-3-карбокси-2-(4-метоксибензильден)-тетралона-1 (V). Циклизацией IV получают 2,8-диметокси-5,5а,6,11,11а,12-гексагидронафтадион-6,12 (VI), образующийся также при циклизации дивинилинтарной к-ты (VII), полученной восстановлением дивинилинтарной к-ты (VIII). Конденсацией 5,6-диметокси-3-карбокситетралона-1 (IX) с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (X) получается 2-бензильден-IX (XI), при восстановлении которого получают 2-бензил-IX (XII). Циклизация XII приводит к 1,4-диметокси-5,5а,6,11,11а,12-гексагидронафтадиону-6,12 (XIII). IX получен циклизацией 2,5-диметоксибензильнтарной к-ты (XIV). XIV образуется при восстановлении 2,5-диметоксибензильнтарной к-ты (XV), получаемой наряду с ди-2,5-диметоксибензильнтарной к-той (XVI) конденсацией 2,5-диметокси-X (XVII) с  $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  (XVIII). К смеси 1 г I (т. пл. 149–150°) и 1 мл II в 4 мл спирта добавляют 10 г КОН в 5 мл воды, через 1 час добавляют воду, подкисляют  $\text{HCl}$  и получают III, выход 1,1 г, т. пл. 180–181° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 0,5 г III гидрируют 15 мин. при 1,4 ат в р-ре  $\text{NaOH}$  в присутствии 0,3 г скелетного Ni. Фильтрат подкисляют и получают IV, выход 0,3 г, т. пл. 167–169° (из этилацетата-птр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 230–232° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При гидрировании III в течение 1 часа получают V, выход 0,2 г, т. пл. 127–128° (из бэл.-птр. эф.). 0,5 г IV растворяют в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , добавляют  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кипятят 2 часа, обрабатывают обычным образом и получают VI, выход 0,3 г, т. пл. 240° (из бэл.); ДНФГ, т. пл. 308° (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ). VIII гидрируют над скелетным Ni (3,2 ат, 4 часа) и получают VII, т. пл. 200–201° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 1 г VII в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 6 час. с  $\text{P}_2\text{O}_5$  и получают VI. К р-ру  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (из 12 г Na в 120 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) добавляют 4 г XVII в 12 мл XVIII, кипятят 4 часа, добавляют 120 мл воды, отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , подкисляют  $\text{HCl}$  до pH 7, отделяют масло, р-р подкисляют конц.  $\text{HCl}$ , через 12 час. фильтруют, промывают водой и получают XVI, выход 0,250 г, т. пл. 220–222° (из этилацетата-птр. эф.). При охлаждении маточного р-ра получают XV, выход 2,3 г, т. пл. 173–175° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 5 г XV в р-ре 2,5 г КОН в 50 мл воды титруют над 3 г скелетного Ni (3,5 ат, 6 час., 20°), фильтрат подкисляют разб.  $\text{HCl}$ , экстрагируют эфиром и получают XIV, выход 2,9 г, т. пл. 155–156° (из этилацетата-птр. эф.). К р-ру полифосфорной к-ты добавляют 1 г XIV, нагревают при 100° 35–40 мин., выливают в ледяную воду и получают IX, выход 0,65 г, т. пл. 197–198° (из воды); ДНФГ, т. пл. 246–247° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). К 1 г IX и 0,45 г X в 10 мл спирта добавляют 10 мл 45%-ного КОН, через 12 час. при 20° подкисляют разб.  $\text{HCl}$  и получают XI, выход 0,7 г, т. пл. 195–196° (из бэл.). ДНФГ, т. пл. 255–257° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 0,6 г XI в р-ре 0,2 г КОН в 25 мл воды гидрируют над 0,3 г скелетного Ni (1 ат, 20°, 20 мин.) и получают XII, выход 0,28 г, т. пл. 175–176° (из сп.). К р-ру 0,2 г XII в 60 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют 2,5 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кипятят 40 мин. и получают XIII, выход 0,065 г, т. пл. 223° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 265°. Приведены УФ-спектры, полученных соединений.

А. В. Tetracyclines. Part III. Synthesis of substituted hydronaphthalenes. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, B519, № 5, B159—B162 (англ.).—Конденсацией 7-метокситетралона-1 (I) с 3,4,5-триметокси-(II) или 2,4-диметоксibenзальдегидом (III) получают 2-(3,4,5-триметоксibenзилден)-I (IV) и 2-(2,4-диметоксibenзилден)-I (V) соответственно. При гидрировании V образуется 2-(2,4-диметоксibenзил)-I (VI), циклизацией которого получают 2,4,8-триметокси-5,6а, 6,11,11а,12-гексагидро-нафтацендион-6,12 (VII). Конденсацией I с 2,4-диметоксibenзальдегидом (VIII) получают 2-(2,4-диметоксibenзилден)-I (IX), восстановить который не удалось. Конденсацией VIII с  $(CH_3COOCH_2)_2$  X получают 2,4-диметокси-5-нитробензилденантарную к-ту (XII), образующую при восстановлении 2,4-диметоксibenзальдегидом (XIII) бензильную к-ту (XIV). При бензильровании XII получена 2,4-диметокси-5-(бензоил-бензилден)-бензилденантарная к-та (XV), образующая при восстановлении 2,4-диметокси-4-(бензилмино)-бензилденантарную к-ту (XIV). Приведены УФ-спектры полученных соединений. 0,5 г I и 0,5 г II добавляют к 0,5 г Na в 5 мл  $CH_3OH$ , перемешивают 4 часа, разбавляют, подкисляют, обрабатывают теплой водой.  $CH_3COOH$  и получают IV, выход 0,2 г, т. пл. 174—175° (из этилцетата-пент. эф.). 1 г I и 1 г III в 4 мл спирта обрабатывают 10 г КОН в 5 мл воды, перемешивают 10 мин., через 1 час разбавляют, подкисляют и получают V, выход 1,2 г, т. пл. 226—227° (из лед.  $CH_3COOH$ ). 1 г V гидрируют при 1,4 ат в присутствии 0,6 г скелетного Ni, фильтрат подкисляют, обрабатывают водой.  $CH_3COOH$  и получают VI, выход 0,4 г, т. пл. 186—187° (из лед.  $CH_3COOH$ ). 0,5 г VI, 5 г  $P_2O_5$  и 80 мл  $C_6H_6$  кипятят 1 час.,  $C_6H_6$  декантируют,  $P_2O_5$  промывают 20 мл  $C_6H_6$ , бензольный р-р экстрагируют разб. NaOH, водой, упаривают и получают VII, выход 0,1 г, т. пл. 228—230°. К 1 г I и 1 г VIII, т. пл. 188—189°, в 6 мл спирта добавляют 10 г КОН в 10 мл воды при 0°, через 4 часа (20°) разбавляют, фильтрат подкисляют и получают IX, выход 0,8 г, т. пл. 215—217°. 25 г X добавляют при 0° к 25 г Na в 250 мл  $CH_3OH$  и 25 г VIII, через 4 часа добавляют 1500 мл воды, через 12 час. (20°) фильтрат подкисляют и получают XI, выход 12 г, т. пл. 210—212° (из лед.  $CH_3COOH$ ). 10 г XI, 30 г Sn и 200 мл 5 н. HCl кипятят 30 мин., добавляют 200 мл 5 н. HCl, кипятят 30 мин., охлаждают до 0°, осадок промывают 5 н. HCl, растворяют в 150 мл горячей воды, фильтруют, добавляют 150 мл конц. HCl, осадок промывают 50 мл 2 н. HCl, 50 мл спирта и получают 5 г хлоргидрата XII (XV), т. пл. 280°. К 5 г XV в 100 мл воды добавляют 1,89 г  $NaHCO_3$  в 100 мл воды и получают XII, выход 4,3 г, т. пл. 216—217°. 1 г растворяют в 50 мл 5%-ного NaOH, добавляют 1 г  $C_6H_5COCl$ , перемешивают 15 мин., экстрагируют эфиром, подкисляют HCl и получают XIII, выход 0,8 г, т. пл. 238—240° (из лед.  $CH_3COOH$ ). XIII гидрируют в разб. NaOH над скелетным Ni при 3,2 ат и получают XIV, т. пл. 192—194° (из водн.  $CH_3COOH$ ). Л. Лукашина

5Ж132. Исследования в области хинонов. XXXIII. Конденсация арилнафтохинонов с натрийсолью ацетоуксусного и малонового эфиров и их аналогов. Гринев А. Н., Мезенцев А. С., Терентьев А. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2306—2311.—Получены кетонольные производные арил-1,4-нафтохинонов (Ia—e; здесь и далее а R =  $C_6H_5$ , R' =  $CH_3$ ; б R =  $n-NO_2C_6H_4$ , R' =  $CH_3$ ; в R = R' =  $C_6H_5$ ; г R =  $n-NO_2C_6H_4$ , R' =  $C_6H_5$ ; д R =  $C_6H_5$ , R' =  $n-NO_2C_6H_4$ ; е R =  $C_6H_5$ , R' =  $n-ClC_6H_4$ ) взаимодействием 2-арил-1,4-нафтохинонов с Na-производными  $CH_3COCH_2COOCH_3$  (II) и его аналогов с последующим окислением воздухом промежуточно образующихся соответствующих гидрохинонов (IIIa—e). Показано, что IIIa или IVd, восстановленные в IIIe, в присутствии к-ты превращаются соответственно в 2-метил-4-фенил-(IV), 2,4-дифенил-(V) и 2-(n-нитрофенил)-4-фенил-3-карбоксинафтофуран (VI), из которых получены метиловые эфиры: (VII), (VIII), (IX). Из IIIa в условиях цел. катализа получен 2,5-диокси-3-ацетил-4-фенилнафтофуран (X), который является побочным продуктом при синтезе Ia. Взаимодействием 2-фенил-1,4-нафтохинона (XI) с  $NaCH(COOCH_2)_2$  (XII) с последующей циклизацией получен 2,5-диокси-4-фенилнафтофуран (XIII). Из VII



через соответствующую к-ту (XIV) получен 5-оксо-6-метил-12-метокси-5-n-фуро-[2,3,4-g,h]-бенз[1,2-a]-антрацен (XV). К смеси 2,3 г Na и 13 г II в 50 мл сухого диоксана прибавляют 23,4 г XI в 50 мл сухого диоксана за 1 час при ~0°, через 1 час (~20°) добавляют 20 мл воды, пропускают 1,5 часа через р-р воздух (~22—24°), выливают в смесь 300 г льда, 150 мл воды и 12 мл конц. HCl, фильтрат и осадок экстрагируют эфиром и из объединенного экстракта получают Ia, выход 30%, т. пл. 118—120° (из  $CH_3OH$ ); из осадка получают X, выход 5%, т. пл. 183—184° (из сп.). Аналогично получают (указаны I, выход в %, т. пл. в °C): б, 52, 195—197; в, 40, 130—132; г, 45, 209—210; д, 55, 138—140; е, 37, 133—135. Проводят аналогично предыдущему конденсацию 2,34 г XI в 30 мл диоксана с 0,23 г Na и 1,3 г II в 20 мл диоксана, нейтрализуют р-р раствором конц. HCl, отгоняют р-ритель при 50—55° в вакууме, осадок растворяют в 30 мл 98%-ной  $CH_3COOH$ , прибавляют 3—4 капли конц.  $H_2SO_4$ , кипятят 1,5 часа, разбавляют вдвое водой, экстрагируют эфиром и из эфирного р-ра получают IV, выход 61%, т. пл. 122—124° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично из 2,34 г XI и XII [из 1,7 г  $CH_2(COOCH_2)_2$ , 0,23 г Na и 70 мл сухого диоксана] получают XIII, выход 50%, т. пл. 195—197° (из  $CH_3OH$ ). Восстанавливают 1 г I в эфире при взбалтывании с 2 г  $Na_2S_2O_4$  в воде, отделяют органич. слой, отгоняют р-ритель, осадок растворяют в 15 мл  $CH_3COOH$ , прибавляют 1—2 капли конц.  $H_2SO_4$  и аналогично предыдущему получают V, выход 88%, т. пл. 128—129° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично из 1 г Id получают VI, выход 87%, т. пл. 226—228° [из  $CH_3OH$  + диоксана (1:4)]. К смеси 22 г II и 3,5 г Na в 80 мл безводн. спирта прибавляют за 1 час при 0° р-р 11,7 г XI в 40 мл сухого диоксана, добавляют 20 мл воды, нагревают 1 час при 40—50°, выливают на лед, нейтрализуют разб. HCl и получают X, выход 65%. К р-ру 3,5 г IV в 10 мл диоксана прибавляют 10 мл 2 н. NaOH и 2,5 г  $(CH_3)_2SO_4$ , через 1 час (~20°) разбавляют водой и получают VII, выход 95%, т. пл. 122—123° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично получают VIII, выход 91%, т. пл. 106—107° (из  $CH_3OH$ ), и IX, выход 87%, т. пл. 201—202° (из  $CH_3OH$ -диоксана). Смесь 3,6 г VII, 2 г NaOH и 50 мл спирта кипятят 4 часа, разбавляют двумя объемами воды, фильтрат подкисляют разб. HCl и получают XIV, выход 2 г, т. пл. 214—216° (из 60%-ной  $CH_3COOH$ ). К р-ру 3 г  $SOCl_2$  в 30 мл  $CCl_4$  добавляют 1,6 г XIV, нагревают при 40° до растворения, охлаждают до 0°, прибавляют суспензию 1,4 г  $AlCl_3$  в 20 мл  $CCl_4$ , выдерживают 1 час при 0° и 3 часа при 20°, выливают в смесь 100 мл воды и 100 г льда, подкисляют разб. HCl, отделяют органич. слой и из него получают XV, выход 174—176° (из  $CH_3OH$ ). Сообщение XXXII см. РЖХим, 1961, 3Ж124.

Ю. Абрадушкин

5Ж133. Исследования в области хинонов. XXXIV. Конденсация л-хинонов с имидами ацетилацетона. Гринев А. Н., Флорентьев В. Л., Шведов В. И., Терентьев А. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2311—2315.—При взаимодействии л-хинонов с имидами ацетилацетона (I) р-ция в зависимости от характера заместителей приводит либо к производным индола, либо к замещ. бензафуранам. При взаимодействии 2,3-дихлор-л-бензохинона (II) с

N-метилимином-I (III) или с N-фенилимином-I (IV) получен 2-метил-3-ацетил-5-окси-6,7-дихлорбензфуран (V). При взаимодействии оксифенона (VI) с III и IV получен 1,2,6,7-тетраметил-(VII) и 1-фенил-2,6,7-триметил-3-ацетил-5-оксиндол (VIII). При взаимодействии α-нафтохинона (IX) с III получены 1,2-диметил-3-ацетил-5-оксиндол (X) и 2-метил-3-ацетил-5-оксинафтофуран (XI). При взаимодействии п-бензохинона (XII) или IX с IV получены 1-фенил-2-метил-3-ацетил-5-оксиндол (XIII) и 1-фенил-2-метил-3-ацетил-5-оксинафтофуран (XIV). Рассматривается механизм р-ции. К р-ру 44,7 г IV в 100 мл  $C_2H_5Cl_2$  при нагревании на водяной бане прибавляют за 1,5 часа р-р 21,6 г XII в 500 мл  $C_2H_5Cl_2$ , отгоняют за 2 часа 560–580 мл азеотропной смеси и получают XIII, выход 53%, т. пл. 233–234° (из диоксиана). Аналогично получены (указаны п-хинон, кол-во в г, III или IV, кол-во в г, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C): II, 1,8, III, 1,4, V, 74, 261–262; II, 1,8, IV, 2,25, V, 99, 261–262; VI, 2,72, III, 2,8, VII, 28, 276–277; VI, 2,72, V, 4,5, VIII, 45, 285–286; IX, 15,8, IV, 22, XIV, 69, 309–311. Аналогично при взаимодействии 6,4 г IX с 5,7 г III получены X, т. пл. 316–318° и XI, т. пл. 263–264°, общий выход 74%. Метилированием обычным методом получены метиловые эфиры (МЭ) V, VII, VIII, X, XI, XIV (приведены исходное в-во, т. пл. в °C МЭ): V, 188; VII, 155–156; VIII, 189–190; X, 190–191; XI, 184–185; XIV, 163–164.

Ю. Абрадушкин  
5Ж134. Исследования в области хинонов. XXXV. О бромировании «сапидных комплексов» п-бензохинона по методу Челинцева. Гринев А. Н., Флорентьев В. Л., Терентьев А. П. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2316–2317. Установлено, что при бромировании п-бензохинона (I) в р-рах HCl и HBr по способу Челинцева образуется не хинондибромид, а 2-хлор-5-бромгидрохинон (II) и 2,5-дибромгидрохинон (III), которые окислены до 2-хлор-5-бром-п-бензохинона (IV) и 2,5-дибром-п-бензохинона (V) соответственно. 10,8 г I растворяют в 135 мл конц. HCl, добавляют 16 г Br<sub>2</sub> и получают II, выход 80%, т. пл. 171–172° (из водн.  $CH_3OH$ ). Аналогично из 10,8 г I и 16 г Br<sub>2</sub> в 170 мл конц. HBr получают III, выход 75%, т. пл. 186° (из водн.  $CH_3OH$ ). К р-ру 2,23 г II в 10 мл диоксиана приливают при 50–60° 1,5 мл 1 н.  $H_2SO_4$ , 1,7 г  $KBrO_3$  в 17 мл воды и получают IV, выход 96%, т. пл. 175° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично получают V, выход 98%, т. пл. 188–189° (из  $CH_3OH$ ).

Ю. А.  
5Ж135. О замещении галогена в азосоединениях. IX. Влияние положения галогена и электронодонорного заместителя и природы электронодонорного заместителя. Андреева М. А., Степанов В. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 4, 1350–1356. Изучено взаимодействие  $n-C_4H_9ONa$  (I) в присутствии  $Si(OCH_3)_2$  (II) с 2-хлор-(III), 3-хлор-(IV) и 4-хлорбензолазо-2'-оксинафталином (V), 2-хлорбензолазо-4'-оксинафталином (VI), 2'-метоксинафталином (VII) и 2'-бутоксинафталином (VIII), 2-хлор-5'-метил-2'-оксиназобензолом (IX), а также 2-хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпипразолом-5 (X), 2-хлорбензолазоацетанилидом 2- $ClC_6H_4N=NC(COCH_3)=C(OH)NC_6H_5$  (XI) и 2-хлорбензолазо-2'-нафталином (XII). Установлено, что замещение атома галогена на алкоксигруппу происходит лишь при условии орто-положения по отношению к азогруппе как галогена, так и электронодонорного заместителя, содержащего подвижный атом Н, легкость замещения которого на металл определяет полноту р-ции; при этом VII одновременно замещает  $CH_3$ -группу на  $n-C_4H_9$ ; в случае X р-ция не идет ни по обычной методике, ни с  $Si$ -комплексом (МК) X. К р-ру I (из 0,17 г Na в 10 мл  $n-C_4H_9OH$ ) при 100° добавляют смесь 0,25 г II в 40 мл  $C_2H_5OH$  и 0,7 г III в 50 мл толуола (XIII), нагревают 2 часа, добавляют 35 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ , через 10 мин. разбавляют  $C_6H_6$  и промывают водой, в которой определяют  $Cl^-$ . Из органич.

сложения, упаренного до 3–5 мл, при стоянии выпадает продукт р-ции (IV). Приведены данные опытов (исходное соединение, кол-во его в г, р-ритель, его кол-во в мл, время р-ции в час., %  $Cl^-$ -иона, IV, выход в %, т. пл. в °C): III, 0,7, XIII, 50, 2, 99,5, 2-бутоксиназобензо-2'-нафтол (XIV), 97, —; IV, 0,7, XIII, 50, 8, —; IV, ~0,7 г, —; V, 0,7, XIII, 50, 8, —; V, ~0,7 г, —; VI, 0,7, XIII, 50, 8, —; VI, ~0,7 г, —; VII, 0,74, XIII, 50, 8, 6,5, VIII, 87, 65,5–66,5 (хроматографирование на  $Al_2O_3$  в  $C_6H_6$ ) и XIV, 6,2, 115,5–117 (хроматографирование на  $Al_2O_3$  в  $C_6H_6$ ); IX, 0,616, XIII, 50, 2, 99,5, 2-бутоксиназобензо-2'-оксиназобензол, 100, 83,5–84 (всп.), XI, 0,79,  $C_6H_5Cl$ , 50, 8, 66,7, 2-бутоксиназобензо-ацетанилид, 53, 146,7–147,3 [из  $CH_3OH$  и бз. (2:1)]; XII, 0,7, XIII, 50, 8, 21,1, —, —; МК XII, 0,78, XIII, 90, 8, 21,6, —, —. Синтезированные в работе исходные красители (в-ва III–XII) имеют т. пл. в °C: III, 167 [из сп. +  $C_6H_5Cl$  (3:1)]; IV, 161–162 [из бзл. +  $CH_3OH$  (2:1)]; V, 163–164,5 [из бзл.]; VI, 183–183,5 (из сп.); VII, 123–124 (из  $CH_3OH$ ); VIII, 111–112,5 [из бзл. + сп. (1:3)]; X, 189,5–190 [из бзл. +  $CH_3OH$  (1:1)]; XI, 159–159,2 [из бзл. +  $CH_3OH$  (1:2)]; XII, 155–156 (из бзл.). МК XII получен методом (Crippa G. B., Gazz. chim. ital., 1927, 57, 497). МК X получен аналогично ( $C_6H_6$  заменен на диоксан, т. пл. 254–256°). Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 12, 47602.

И. Лен  
5Ж136. О замещении галогена в азосоединениях. I. Получение моноэфиров 2,2'-диокси-1,1'-азонафталинов и простых эфиров 1-аминонафтола 2. Степанов В. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 2008–2014. При взаимодействии 2-хлор-2'-окси-1,1'-азонафталина (I), полученного из 1-амино-2-хлорнафталина (II) и нафтола (III), с  $RONa$  (IVa–z, где  $a = R = CH_3$ , б  $R = C_2H_5$ , в  $R = n-C_4H_9$ , г  $R = n-C_6H_{13}$ , д  $R = n-C_8H_{17}$ , е  $R = C_6H_5$ , ж  $R = C_6H_5CH_2CH_2$ , з  $R = n-C_{10}H_{21}$ ),  $ArONa$  (Va–e, где  $a = Ar = C_6H_5$ , б  $Ar = o-CH_3C_6H_4$ , в  $Ar = n-C_6H_4$ , г  $Ar = 2,4-(CH_3)_2C_6H_3$ , д  $Ar = 2,5-(CH_3)_2C_6H_3$ , е  $Ar = 3,5-(CH_3)_2C_6H_3$ ) в присутствии солей  $Si$  синтезируют 2-алкокси- (Via–z; обозначения те же, что у IV) и 2-арилокси-2'-окси-1,1'-азонафталины (VIIa–e; обозначения те же, что у V). Восстановительным расщеплением VI и VII получены 1-амино-2-алкокси (или арилокси)нафталины (VIII). II получен из 4-метоксиназобензо-азонафтазо-2' (IX), 13,9 г IX (т. пл. 138–139°) растворяют 15–20 мин. в ступке с 10,4 г  $PCl_5$ , нагревают 3,5 часа при 80–90°, обрабатывают 30 мл  $CH_3OH$  и получают 4-метоксиназобензолазо-2'-хлорнафталин (X), выход 96,3%, т. пл. 85–86° (из ацетона). К кипящему р-ру 10 г X в 80 мл лед.  $CH_3COOH$  добавляют за 30 мин 28 г  $Zn$ -пыли, нагревают 1,5 часа, подщелачивают р-ром  $NaOH$ , перегоняют с паром и получают II, выход 46,5%, т. пл. 57–58°. II диазотируют при 3–6°, охлаждают с III в слабощел. среде при 8–16° и получают I, т. пл. 177,5–178° (из лед.  $CH_3COOH$ ). К р-ру IVa–i (полученному взаимодействием 20 мл соответствующего спирта с 0,5 г Na) добавляют 1,5 г  $SiSO_4$ , 2 г и 10 мл толуола, нагревают 5–7 час. при 100–110° [для получения IVz 6,5 г  $n-C_{10}H_{21}OH$  (т. пл. 58,6°) нагревают с 0,5 г Na в 20 мл ксилола], разбавляют 200–300 мл воды, отгоняют с паром р-ритель и спирт, осадок кипятят 1 час с 50 мл 20%-ной HCl, добавляют воду и получают VIIa–z (приведены VI, выход в %, т. пл. в °C: а, 89, 189–189,5 (из лед.  $CH_3COOH$ ); б, 97, 206–206,5 (из бзл.); в, 97, 154,5–155,5 [из  $CH_3OH$ -бзл. (4:3)]; г, 98, 152–152,5 (из бзл.); д, 98, 134,5–135,5 (из толуола); е, 95, 179–179,5 (из бзл.); ж, 99, 231–232 (из  $SiCl_4CH_2CH_2Cl$ ); з, 73,5, 117–117,2 (из  $CH_3OH$ -бзл. 0,006 моля I и 1,5 г  $SiSO_4$  добавляют к р-ру Va–i полученному из 0,03–0,06 моля соответствующего фенола и 16–39%-ного  $NaOH$ , добавляют 10 мл толуола, нагревают 5–10 час. при 100–110°, добавляют 200–300 мл воды, отгоняют с паром толуол и получают VIIa–e (приведены VII, выход в %, т. пл. в °C).



а, 84, 200,5—201,5 (из бал.); б, 97, 181—182 [из водн.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (10:1)]; в, 87, 203,5—204 [из бал. +  $\text{CH}_3\text{OH}$  (4:1)]; г, 91,5, 173—174 (из диоксиана); д, 93, 185,5 [из бал.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2:1)]; е, 92, 176,5—176,7 [из бал. +  $\text{CH}_3\text{OH}$  (4:1)]; 0,01 моля VI или VII, 0,04 моля  $\text{SnCl}_2$ , 100 мл  $\text{HCl}$  и 100 мл воды кипятят 2—5 час., осадок обрабатывают 100 мл 5%-ного  $\text{NaOH}$  (с добавкой 1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), экстрагируют 50—70 мл эфира, эфирный экстракт обрабатывают 1 мл конц.  $\text{HCl}$  и получают хлоргидраты VIII, которые бензоилируют по Шоттен—Бауманну и получают N-бензоильные производные (БП) VIII. Приведены для хлоргидратов VIII алкокси- или арилокси-группы, выход в %, т. пл. в °C (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), т. пл. в °C БП (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  или водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ , 65, 223—225, 140,5—141,5;  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}$ , 99,5, 220—222, 115,5—116,7;  $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ , 100, 204—205, 104,5—105,5;  $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ , 93,5, 177—179, 95,5—96,5;  $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$ , 100, 174—176, 94,5—95,5;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 88,5, 193—195, 131—131,7;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ , 92,5, 190—192, 171,8—172,5;  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ , 70, 183,5—186,5, 177,5—178,7;  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ , 93, 231—233, 175—176;  $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ , 53, 180—183, 179—179,6. Л. Лукаткина

5Ж137. Исследования стилибенов. XXXVIII. 1,4-диарилбутadiены и 1,1-дифенил-4-арилбутadiены. Dreafahl Günther, Plötner Gerhard, Hartrodt Walter, Kühmstedt Rolf. Untersuchungen über Stilbene, XXXVIII. 1,4-Diaryl-butadiene und 1,1-Diphenyl-4-aryl-butadiene. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1790—1809 (нем.). В продолжение работ по изучению в-в, которые могут применяться в качестве спинтлителей, синтезированы ряд  $\text{RCH}=\text{CHCN}=\text{CHR}'$  (Ia — к, где  $\text{R}=\text{R}'=\text{n-C}_6\text{H}_5$ ; б  $\text{R}=\text{R}'=\text{бифенил-4-}$ ; в  $\text{R}=\text{R}'=4\text{-стирилфенил-}$ ; г  $\text{R}=\text{R}'=4\text{-фенилэтилфенил-}$ ; д  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=4\text{-стирилфенил-}$ ; е  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=4\text{-фенилэтилфенил-}$ ; ж  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{аценафтил-5-}$ ; з  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{флуоренил-2-}$ ; и  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{антрацил-9-}$ ; к  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'=\text{пиренил-3-}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHCN}=\text{CHNR}$  (IIa — д, где  $\text{R}=\text{n-C}_6\text{H}_5$ , б  $\text{R}=\text{бифенил-4-}$ , в  $\text{R}=4\text{-стирилфенил-}$ , г  $\text{R}=\text{а-С}_6\text{H}_7$ , д  $\text{R}=\text{б-С}_6\text{H}_7$ , е  $\text{R}=\text{аценафтил-5-}$ , ж  $\text{R}=\text{флуоренил-2-}$ , з  $\text{R}=\text{антрацил-9-}$ , и  $\text{R}=\text{пиренил-3-}$ , к  $\text{R}=\text{n-(C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHCN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , л  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ). Все I и II обладают флуоресценцией в твердом состоянии и в р-рах. Смесь 10 г  $\text{n-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ , 5 г  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , 9 г  $\text{PbO}$  и 8 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 6 час. и получают Ia, выход 15%, т. пл. 205° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); аддукт с малеиновым ангидридом (III), т. пл. 260—261° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Аналогично получены (указаны исходный альдегид, время р-ции в час., продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C аддукта с III): бифенилальдегид-4, 6, 16, 15, 291—292 (из диоксиана); толанальдегид-4 (IV), 10, 1г, 8—10, 279—280 (из ксилола). — К реактиву Гриньяра (из 1 г  $\text{Mg}$  и 6 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  в 50 мл эфира) при охлаждении прибавляют по каплям р-р 0,5 г 1-фенил-4-(4-формилфенил)-бутadiена в 150 мл эфира, через ~16 час. (~20°) разлагают водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , эфирный слой упаривают, остаток нагревают с  $\text{J}_2$  в ксилоле 3 часа, р-р концентрируют и получают Id, т. пл. 263—264° (из ксилола); аддукт с III, т. пл. 248° [из  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ]. К р-ру 3,6 г бромид трифенилцианамилфосфония (V) и 2 г IV в 50 мл абс. спирта прибавляют 50 мл 0,2 М спирт. р-ра  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ , нагревают 2 часа, разбавляют водой, по охлаждению фильтруют, осадок кипятят 2 часа с  $\text{J}_2$  в ксилоле, экстрагируют эфиром и получают Ie, выход 38—40%, т. пл. 203—204° (из сп.). Аналогично получены [указаны исходный альдегид, соль фосфония, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C пикрата (ПК)]: антраценальдегид-4 (VI), V, 1г, 63, 152—153 (из сп.); — пиренальдегид-3, V, 1г, 62, 181—182 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); —  $\text{n-HOCC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , бромид трифенил-(3,3-дифенилаллил)-фосфония (VII), Пк, 57, 237 [из  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ]; —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , VII, Пк, 72, 102 (из сп.); — VI, VII, Пз,

62, 150 (из бал.-сп.), 169—170 (из этилацетата);  $(\text{CHO})_2$ , хлорид трифенил-(4-стирилбензил)-фосфония, 1в, 38—40, —. Смесь 0,1 моля 3,3-дифенилаллилбромид и 0,15 моля трифенилфосфина в 50 мл ксилола кипятят 4 часа и по охлаждению получают VII, выход 93—95%, т. пл. 238—239°. Нагревают 10 час. при 155—165° смесь 2 г аценафтенуксусной-5 к-ты (VIII), 1,4 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ , 2,2 г  $\text{PbO}$  и 4 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и получают Iж, выход 30%, т. пл. 156° (из этилацетата). Аналогично из флуоренуксусной-2 к-ты (IX) получают Iз, выход 28%, т. пл. 216—217° (из ксилола). Смесь 4,5 г  $\text{n-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ , 6,3 г  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHCHO}$  (X), 3,2 г  $\text{PbO}$  и 8 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают 6 час. при 160°, р-р выливают в 200 мл 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипятят несколько минут, по охлаждению осадок экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получают Па, выход 40%, т. пл. 116—117° (из сп.). Аналогично получены (указаны исходная к-та, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C ПК): бифенилуксусная-4, Пб, 42, 142 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); — 4-стирилфенилуксусная, Пв, 33, 159—160 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -бан.); —  $\alpha$ -нафтилуксусная, Пг, 45, 119 (из этилацетата), 154—155 (из сп.);  $\beta$ -нафтилуксусная, Пд, 40, 140 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 165—166 (из этилацетата); VIII, Пе, 32, 164 (из бан.), 173—174 (из этилацетата); IX, Пж, 32, 153 (из этилацетата); — пиренуксусная-3, Пи, 32, 163 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -бал.), 219 (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ );  $\text{n}$ -фенилэтилуксусная, Пк, 30, —. К  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,6 г  $\text{Na}$  в 30 мл абс. спирта) прибавляют 2 г флуорена, нагревают при 50—60° до образования р-ра, вносят р-р 3,2 г X в 30 мл абс. спирта и через несколько минут отделили 1,1-дифенил-4,4-бифенилбензобутидины, выход 65%, т. пл. 182° (из лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); ПК, т. пл. 196—197° (из хлф.). Приведены УФ-спектры синтезированных в-в. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 4Ж76. Р. Журин

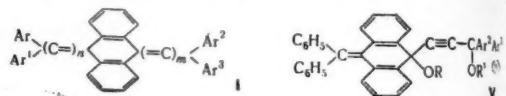
5Ж138. Конденсированные циклобутановые ароматические соединения. XI. Бенз-(1,2-4,5)-дициклобутен. Cava M. P., Deana A. A., Muth K. Condensed cyclobutane aromatic compounds. XI. Benzo-1,2,4,5-dicyclobutene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 10, 2524—2525 (англ.). (Бенз-1,2-4,5)-дициклобутен (I) синтезирован по схеме: из  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -тетрабромдурала (II) действием  $\text{Na}_2\text{S}$  получен 1,3,5,7-тетрагидробенз-[1,2-с-4,5-с']-дитиофен (III), который окислен  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  (IV) до 1,3,5,7-тетрагидро-[1,2-с;4,5-с']-дитиофен-2,6,6-тетроксид (V), дающего при пиролизе I. Строение I доказано окислением до пиромеллитовой к-ты и получением ее диагидрида (VI). К смеси 0,042 моля  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 100 мл спирта и 10 мл воды прибавляют 0,02 моля II, кипятят 36 час., концентрируют, выливают в 50 мл холодной воды, осадок сушат, экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт концентрируют и после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают III, выход 48%, т. пл. 213—217° (из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -сп.). К 60 мл IV прибавляют 0,009 моля III за 20 мин. при ~0°, через 72 часа (~20°) разбавляют 100 мл холодной воды, осадок растворяют в горячем  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получают V, выход 90%, т. разл. ~400°. Смесь 0,75 г V и 0,35 г  $\text{Cu}$ -порошка нагревают 2 часа при 320°/1 мм в атмосфере  $\text{N}_2$ , пропускают пары через никромовую спираль при ~600°, сублимат растворяют в эфире, фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в петр. эфире и после хроматографирования на нейтр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают I, выход 40%, т. пл. 101° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 0,024 г I, 0,25 г  $\text{KMnO}_4$  и 1,5 мл воды взвешивают 18 час. в запаянной трубке при ~100°, фильтруют, хроматографируют на амберлите IR-120, отгоняют р-ритель, остаток нагревают, возгоняют и получают VI, выход 31%, т. пл. 283—285°. Приведены данные УФ-спектра I. Сообщение X см. РЖХим, 1960, № 19, 77343. Ю. Абрадушкин

5Ж139. Конденсированные циклобутановые ароматические соединения. XII. Некоторые 5-замещенные

производные бенз-[а]-бифенилена. Sava M. P., Ratts K. W., Stucker J. F. Condensed cyclobutane aromatic compounds. XII. Some 5-substituted derivatives of benzo[a]biphenylene. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1101—1102 (англ.).—Дегидрогалогенированием транс-1,2-дигидробензилклобутена (I) получен 5-йодбенз-[а]-бифенилен (II). При действии  $C_6H_5Li$  II образует 5-литийбенз-[а]-бифенилен (III), а при действии Mg образует 5-магнииййодбенз-[а]-бифенилен (IV). При действии  $CO_2$  на III или IV получена бенз-[а]-бифениленкарбоновая-5 к-та (V), образующая при действии  $SOCl_2$  хлорангидрид V (VI), превращенный в метиловый эфир V (VII) и в амид V (VIII). Дегидратацией VIII получают 5-цианобенз-[а]-бифенилен (IX), который был получен также из II. При действии на IX  $CH_3MgBr$  (X) и последующем гидролизе получен 5-ацетилбенз-[а]-бифенилен (XI), образующийся также при р-ции VI с  $(CH_3)_2Cd$ . Получить XI прямым ацилированием бенз-[а]-бифенилена (XII) по Фриделю—Крафту не удалось. 2,5 г I добавляют к горячему р-ру  $(CH_3)_2CO$  (из 1,6 г К и 32 мл  $(CH_3)_3COH$ ), кипятят 30 мин., добавляют 20 мл воды, нейтрализуют  $CH_3COOH$  и получают II, выход 71%, т. пл. 131—132°. К избытку Mg в 25 мл эфира добавляют 0,1 г II и несколько капель  $CH_3J$ , кипятят 30 мин., сливают с остатком Mg и насыщают 5 мин.  $CO_2$ , добавляют разб. HCl, эфирный р-р экстрагируют 5%-ным NaOH, экстракт подкисляют, осадок экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и получают V, выход 39%, т. пл. 257° (из бал.+  $CH_3OH$  + петр. эф.). 5 мл р-ра  $C_6H_5Li$ , полученного из 2 мл  $C_6H_5Br$  и 0,25 г Li в 25 мл эфира, добавляют к р-ру 0,5 г II в 10 мл эфира, через 2 мин. III насыщают  $CO_2$  и получают V, выход 56,5%, 0,1 г V, 1,3 мл  $SOCl_2$  и следы  $C_6H_5N$  кипятят 30 мин., через 15 мин. отгоняют  $SOCl_2$  в вакууме, к полученному VI добавляют 6 мл абс.  $CH_3OH$ , кипятят 10 мин., отгоняют  $CH_3OH$  в вакууме, остаток растворяют в  $C_6H_6$ , хроматографируют на  $Al_2O_3$  и получают VII, выход 94%, т. пл. 126—127°. Р-р VI, полученный из 0,1 г V в 5 мл  $C_6H_6$ , насыщают  $NH_3$  и получают VIII, выход 76%, т. пл. 273° (из сп.). 0,5 г  $Cu_2CN_2$ , 0,5 г II и 11 мл  $HCON(CH_3)_2$  кипятят 3 часа, к р-ру добавляют 5 мл насыщ. р-ра  $FeCl_3$ , осадок растворяют в  $C_6H_6$ , хроматографируют на  $Al_2O_3$  и получают IX, выход 84%, т. пл. 154—155°. Р-р 0,143 г VIII в 3 мл  $SOCl_2$  кипятят 5 мин.,  $SOCl_2$  отгоняют в вакууме, остаток растворяют в эфире, упаривают, остаток растворяют в  $C_6H_6$ , хроматографируют на  $Al_2O_3$  и получают IX, выход 70%. Р-р 0,2 г IX в 2 мл  $C_6H_6$  добавляют к 4 мл 4 н. р-ра X, кипятят 5 час., добавляют эфир, обрабатывают р-ром  $NH_4Cl$ , органич. слой экстрагируют разб.  $H_2SO_4$ , экстракт через 12 час. (18°) экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, к р-ру полученного XI в  $C_6H_6$  добавляют 0,04 г 2,4,7-тринитрофлуоренона и получают 2,4,7-тринитрофлуореноновый комплекс XI, выход 11%, т. пл. 85—86° (из петр. эф.; после хроматографии на  $Al_2O_3$ ). Р-р VI, полученный из 0,1 г V в 25 мл  $C_6H_6$ , добавляют к 10 мл р-ра ~1 г  $(CH_3)_2Cd$  в эфире, через 5 мин. добавляют эфир, экстрагируют 10%-ной HCl и получают XI, выход 93%. 0,4 г XII растворяют в 40 мл  $CS_2$ , добавляют 0,3 г  $AlCl_3$  и 2,1 мл  $CH_3COCl$ , кипятят 45 мин. и получают 0,15 г XII. В-во XI выделено не было.

5Ж140. Мезодигидроантраценовые дикумулены. Guichard-Loudet Nicole, Chodkiewicz Wladyslaw, Caiot Paul, Willemart Antoine. Dicumulènes méso-dihydroanthracéniques. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 22, 3666—3668 (франц.).—Синтез дикумуленов типа (I) осуществлен из антрафушала (II) и 10-дифенилэтенилиденантрацена (III). При конденсации II или III с  $(C_6H_5)_2C=CMgBr$  получают 10-дифенилэтенилиден- и 10-дифенилметил-9,10-дигидро-9-(2,2-дифенилэтенил)-антравола-9, дегидратация кото-

рых приводит к I (везде не указанные  $Ar = C_6H_5$ ;  $n = 1$ ,  $m = 2$ ;  $b = 2$ ,  $m = 2$ ). Конденсацией II с  $C_6H_5$  был получен полухинол 9,10-дигидро-9-этинил-10-дифенилметилантранол-9 (IV); взаимодействием II (или его метилового эфира) с ароматич. кетоном (AK) синтезированы соответственно диолы (Va, б), конденсацией II с 3-(пиранил-2)-окси-3,3-дифенилпропиолом-1 получен непосредственно (Vv). Восстановление V  $SnCl_2$  приводит к I [в  $n = 1$ ,  $m = 3$ ;  $g = 1$ ;  $m = 3$ ;  $d = 1$ ,  $m = 3$ ,  $Ar^3 = n-BrC_6H_4$ ;  $e = 1$ ;  $m = 3$ ,  $Ar^2 - Ar^3 =$  ксепенил;  $ж = 1$ ,  $m = 3$ ,  $Ar^2 - Ar^3 = (C_6H_5)_2C = C_{14}H_8 =$ ]. Для синтеза I ( $n = m = 3$ )



Va R = R' = H; б R = CH<sub>3</sub>, R' = H; в R = H, R' = пропан-2-ил

исходили из антрахинона или 9,10-диэтилантрацена, конденсируя их соответственно с 2,2-диарилпропиолом-3 или АК с последующим восстановлением получающихся спиртов. При этом получены I (все  $n = m = 3$ ;  $g = C_6H_5$ , и  $Ar = Ar^2 = n-BrC_6H_4$ ;  $g = Ar^2 = n-CH_2C_6H_4$ ;  $л Ar - Ar^2$  и  $Ar^1 - Ar^2 =$  ксепенилы). Приведены I, выход в %, т. пл. в °C: а, б, 405; б, 18, 248; в, 58, 201; г, 85, 340; д, 77, 300; е, 60, 280; ж, 66, >400; з, 100, 545; и, 51, >560; к, 75, 510; л, устойчив.

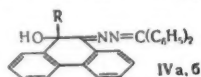
5Ж141. Озонирование диметилантрацена. Bruyat P. Puls de l'action de l'ozone sur le diméthylanthracène. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 5-6, 328—330 (франц.).—9,10-диметилантрацен (I) дает при озонировании (OЗ) в ацетоне в присутствии  $C_6H_5N$  при -70° кристаллич. озонид I (II); ацетон может быть заменен на  $(CH_3CO)_2O$ ,  $HCON(CH_3)_2$  и  $CH_3OH$ . При OЗ  $CH_3OH$  в отсутствие  $C_6H_5N$  выделяют до 50% 9,10-диметил-9,10-диметокси-9,10-дигидроантрацена (III), который может быть получен и из II действием  $CuCl_2$ . По попытке установить строение II отмечено, что 9,10-дигидро-1,5-дихлор-9-метил-10-метилантрацен (IV) легко дает озонид, тогда как таутомерный 1,5-дихлор-9,10-диметилантрацен (V) медленно подвергается действию  $O_3$  с образованием неактивного соединения. При воздействии NaJ на II выделен 9-йодметил-10-метилантрацен (VI). 1 г I растворяют в миним. количестве кипящего ацетона, добавляют  $C_6H_5N$  (1 каплю на 5 мл ацетона), охлаждают до -70° и пропускают 3—5%-ный ток  $O_3/O_2$ ; после появления голубого окрашивания р-ра, а затем выпадения белых кристаллов выдерживают несколько часов при -70° и отгоняют II, выход 90%; устойчив при 0°, взрывает при 95°. II вносят в р-р  $CH_3OH + CH_3COOH$  (9:1), охлаждают до -10°, добавляют избыток Zn, через несколько минут нагревают до кипения, сливают р-р, разбавляют подкисленной водой и отгоняют III, т. пл. 197° (из  $CH_3OH$ ), который может быть синтезирован: 1) из антрахинона  $MgBr$  в р-ре  $CH_3OH + CH_3COOH$  (9:1), выход 70%; 2) из I при контакте с  $CuCl_2$  в  $CH_3OH$ , выход 80% и 3) из OЗ в  $CH_3OH$  при -20—20°, выход 55—60%. V получают из 9,10-диметил-9,10-диоксид-1,5-дихлор-9,10-дигидроантрацена известным методом (РЖХим, 1958, № 5, 1444), выход 25%, т. пл. 102°. 200 мг V в 5 мл  $CH_3COOH$ , 0,3 мл конц. HCl кипятят 0,5 часа, при охлаждении отгоняют IV, т. пл. 143°. При OЗ V образуется из I с т. пл. 231° (из  $CH_3COOH$ ), не выделяющее  $J_2$  на NaJ. При добавлении II к р-ру NaJ в  $CH_3COOH$  выделяется VI, выход 55%, восстанавливающий  $SnCl_2$  в диметилантрацен.

5Ж142. Синтез и реакции некоторых 9-трихлорметил-9,10-дигидроантраценов. Vingiello Frank A., Newallis Peter E. Synthesis and reactions of some

9-trichloromethyl-9,10-dihydroanthracenes. «J. Org. Chem.», 1960, 25, № 7, 1101—1102 (англ.).—Синтез трихлорметил-9,10-дигидроантрацена (I) осуществлен из антрахинона (II) и 10-дифенилэтенилиденантрацена (III). При конденсации II или III с  $(C_6H_5)_2C=CMgBr$  получают 10-дифенилэтенилиден- и 10-дифенилметил-9,10-дигидро-9-(2,2-дифенилэтенил)-антравола-9, дегидратация кото-

9-trichloromethyl-9,10-dihydroanthracenes. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 905—907 (англ.).—Для получения структурных и хим. аналогов ДДТ циклизацией соответствующих карбинолов получены 9-трихлорметил-(I), 2-хлор-10-трихлорметил-(II) и 2,7-дихлор-10-трихлорметил-9,10-дигидроантрацены (III). Строение II подтверждено дегидрохлорированием до 2-хлор-10-дихлорметил-9,10-дигидроантрацена (IV), который окислен до 2-хлорантрахинона (V). Окислением I и II получают 9-кето-10-трихлорметил-(VI) и 2-хлор-9-кето-10-трихлорметил-9,10-дигидроантрацены (VII) соответственно. Полученные I—III являются слабыми инсектицидами. Смесь 0,014 моля  $\alpha\text{-CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и 0,032 моля  $\text{P}_2\text{O}_5$  нагревают 1 час при 130—140°/5 мм, р-у повышают и из дистиллята получают I, выход 60%, т. пл. 122—123° (из сп.). Аналогично из 5-Cl-2- $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  получают II, выход 54%, т. пл. 107,5—108,5°; из  $\alpha\text{-CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  м синтезируют III, выход 26%, и из 5-Cl-2- $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) получают III, выход 27%, т. пл. 152—153° (из сп.). Смесь 0,003 моля I, 0,035 моля  $\text{CrO}_3$  и 35 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 6 час., выливают на лед и получают VI, выход 60%, т. пл. 177—178° (из сп.). Аналогично получают VII, выход 71%, т. пл. 144—145° (из сп.). Смесь 0,4 г I и 20 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  кипятят 24 часа, выливают на лед и получают 9-дихлорметил-9,10-дигидроантрацен (VIII), выход 89%, т. пл. 84—86° (из сп.). Кипятят 4 часа 0,12 г VIII, 0,6 г  $\text{CrO}_3$  и 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и обычным способом получают антрахинон, выход 42%. Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C): IV, 75, 131—132; V, 54, 212—213; 2,7-дихлорантрахинон, 53, 231—232. Р. Журин

**5Ж143. Изучение хинолидных структур. V. Действие реагентов Гриньяра на фенантренхинонбензофеноназина.** Awad William Ibrahim, Kamel Aida Moustafa. Studies of quinoid structures. V. Action of Grignard reagents on phenanthrenequinone benzo-phenone azine. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 947—948 (англ.).—При взаимодействии фенантренхинонбензофеноназина (I) с эквивалентным кол-вом реактива Гриньяра (РГ) из  $\text{VtC}_6\text{H}_5$  (II) или  $\alpha\text{-VtC}_{10}\text{H}_7$  (III) получены продукты конденсации (III) (IVa, б, где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , б  $\text{R} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ). При взаимодействии I с избытком РГ из II или  $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{VtBr}$  (V) получены 9,10-дифенил- (VI) и 9,10-дианзилфенантрены (VII).



Из IVa с РГ из II также получен VI. При взаимодействии избытка гидразона бензофенона (VIII) с фенантренхиноном (IX) получено в-во  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4$  (X). Рассматривается механизм р-ции. Р-р 3,8 г I в 100 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют к эфирному р-ру РГ из 1,6 г II и 0,23 г Mg, кипятят 2 часа, через ~16 час. гидролизуют насыщ. р-ром  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , органич. слой отделяют, концентрируют, добавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают IVa, выход 2,5 г, т. пл. 178—180° (из бзл.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично получены (указаны хинон, кол-во в г, бромид, кол-во в г, кол-во Mg в г, ПК, выход в г, т. пл. в °C): I, 3,8, III, 2,3, 0,23, IVb, 2,9, 208—210; I, 1, I, 6,3, 0,9, VI, 0,8, 231—233; I, 1, V, 9,3, 0,9, VII, 0,85, 250—251; IVa, 1, I, 1,5, 0,5, VI, —. Смесь 5 г VIII и 2 г IX в 50 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 20 мин., добавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают X, выход 2 г, т. пл. 160—162° (из бзл.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 24, 96451.

Ю. Абрадушкин

**5Ж144. Полиновые соединения. Сообщение 11.** Несметричные 1,6-диарилзамещенные гексатриены-1,5. Михайлов Б. М., Тер-Саркисян Г. С. «Докл. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 7, 1267—1271.—

Из синтезированного авторами ранее (РЖХим, 1960, № 22, 88536) 5-фенилпентадиен-2,4-аля-1 (I) получены замещ. гексатриены-1,3,5 (II): 1,6-дифенил-II (IIa), 1-фенил-6-( $\alpha$ -нафтил)-II (IIб), 1-фенил-6-(фенантрил-9)-II (IIв), 1-фенил-6-( $n$ -бифенил)-II (IIг), 1-фенил-6-(пиридил-2)-II (IIд) и 1-фенил-6-(хинолил-2)-II (IIе). IIб, в обладают яркой люминесценцией как в бензольном р-ре, так и в кристаллич. воде; IIа, г люминесцируют только в р-ре. Люминесценция IIд, е слабее, чем у ароматич. производных. К р-ру реактиву Гриньяра (из 0,11 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , 0,12  $\alpha$ -атома Mg и 100 мл абс. эфира) добавляют за 1 час 0,082 моля I в 60 мл абс. эфира, через 2 час. (~20°) полученный р-р разлагают 25%-ным  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и из эфирного слоя получают 20 г вязкого в-ва, которое нагревают 1,5 часа с 400 мл спирта и 38 мл 40%-ной  $\text{HBr}$ , охлаждают и получают IIа, выход 26,5%, т. пл. 199—201° (после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Аналогично получают IIв, выход 57,5%, и 1-фенил-5-окси-6-( $n$ -бифенил)-гексатриен-1,3 (IIа), выход 46,5%, т. пл. 133—136° (из этилацетата). К р-ру  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$  (из 0,1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 0,2  $\alpha$ -атома Na и 35 мл толуола) добавляют за 25 мин. р-р 0,073 моля I в 25 мл толуола и после обычной обработки получают 17,3 г вязкого масла, которое нагревают со спиртом и  $\text{HBr}$ , как описано выше, и после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают IIа, выход 31,5%. Аналогично получают IIд (вместо Na используют Li), выход 15,2%, т. пл. 178,5—180° (после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), и 1-фенил-5-окси-6-(хинолил-2)-гексатриен-2,4 (IIб) (с использованием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ), выход 20%, т. пл. 145—146° (из сп.). Смесь 0,03 моля I, 0,03 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ , 3,5 г глета и 4 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят в токе  $\text{N}_2$  4,5 часа, охлаждают и отфильтровывают IIа, выход 34,5%. Аналогично получают IIб, выход 20,4%, т. пл. 159—160° (после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Р-р 0,5 г IIа в 10 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 15 мин., охлаждают и получают IIг, выход 0,46 г, т. пл. 228—229° (из ксилола). Р-р 0,6 г IIб в 3 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,5 мл конц.  $\text{HCl}$  кипятят 1 час, охлаждают, выливают в холодную воду, нейтрализуют и получают IIе, выход 0,48 г, т. пл. 161—162° (из бзл.). К. Бутин

**5Ж145. Исследования в области окислительно-восстановительных фенантрена. 1,1-нитрозо-2-фенантрин и его бисульфитное соединение.** Богданов С. В., Шибрелева Л. С. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2229—2235.—В продолжение работы (РЖХим, 1959, № 17, 60894) изучено нитрозирование фенантрола-2 (I) и исследованы некоторые свойства продуктов р-ции. К р-ру 8,6 г 90,2%-ного I в смеси 8,66 г 20,7%-ного  $\text{NaOH}$ , 0,5 г сульфитного щелока и 960 мл воды при 2—4° за 15 мин. прибавляют 10,9 г 17,4%-ной  $\text{HCl}$  и 6,07 г  $\text{NaNO}_2$ , при 2—4° за 2—2,5 часа приливают 21 г 17,4%-ной  $\text{HCl}$ , перемешивают 3—4 часа, оставляют на ~16 час., осадок суспендируют в 80 мл воды, приливают 14 г 37,2%-ного р-ра  $\text{NaHSO}_3$  и 0,75 мл пиридина, через 48 час. (20—22°) к фильтрату приливают 28,7 г 20,7%-ного  $\text{NaOH}$ , через 20 мин. выливают в 130 мл 6%-ной  $\text{HCl}$  и получают 1-нитрозо-I (II), выход 44,7%, т. пл. 181,4—181,5° (разл.; из сп.). Из фильтрата выделяют 0,5 г 1,2-диоксифенантрена (III), т. пл. 175,3—176°. К р-ру 1,02 г 99,8%-ного I в 10 мл спирта при 30° прибавляют р-р 0,72 г 98%-ного  $\text{ZnCl}_2$  в 1 мл воды и за 1,5 часа р-р 0,8 г  $\text{NaNO}_2$  в 1,5 мл воды, кипятят 2,5 часа, осадок перемешивают с разб.  $\text{HCl}$  и получают II, выход 0,45 г. К р-ру 1,02 г 99,8%-ного I в 15 мл спирта приливают р-р 1,2 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в 1,5 мл воды и за 1 час р-р 0,69 г  $\text{NaNO}_2$  в 2,5 мл воды, выдерживают при 20—22° 18 час. и получают 0,86 г осадка (т. пл. 132—136°), который с  $\text{NaHSO}_3$  дает бисульфитное соединение и далее II, выход 0,35 г. К р-ру 1,13 г II в 50 мл спирта прибавляют 10 мл 38,5%-ного р-ра  $\text{SnCl}_4$  в конц.  $\text{HCl}$ , кипятят 1 час и получают 1-амино-I (IV), выход 1,12 г; диациetat IV, т. пл. 224,8—225,2°. К суспензии 6,69 г II в 60 мл воды прибавляют 0,6 мл пиридина и 46,77 г 37,2%-ного



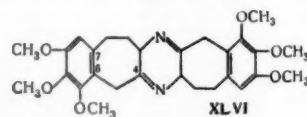
р-ра  $\text{NaHSO}_3$  размешивают при 18–20° 28 час. (в отсутствие пиридина 32 часа), добавляют  $\text{NaCl}$  (20 об.%) и через 20 час. отфильтровывают полутидрат 4-бисульфитного соединения II (V), выход 69,82% (87,6%-ный), т. разл. 115–120°. Сырой II, полученный из 0,04 моля 90,2%-ного I, обрабатывают, как указано выше, 0,08 моля  $\text{NaHSO}_3$  в присутствии пиридина, приливают 10 мл 35,4%-ной  $\text{HCl}$ , оставляют без доступа воздуха при 20° на 7 дней и отфильтровывают III, выход 3,32 г; диацетат III, т. пл. 146,4–147,2° (из водн. сп.). Р-р 5,6 г 87,64%-ного V и 8,1 г 37,2%-ного р-ра  $\text{NaHSO}_3$  в 150 мл воды кипятят 2 часа, подкисляют 6 мл 35,4%-ной  $\text{HCl}$  и через 5 дней отделяют 3,48 г осадка, который нагревают при 50–60° с р-ром 4,14 г 37,2%-ного р-ра  $\text{NaHSO}_3$  и 2,04 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 100 мл воды, и из фильтрата подкислением выделяют 0,88 г 1-амино-4-сульфогидрата (VI). Из маточного р-ра выделяют 0,82 г IV· $\text{HCl}$  (диацетат IV· $\text{HCl}$ , т. пл. 225,2–226°) и 0,4 г III. К р-ру 1,87 г 87,64%-ного V в 100 мл воды прибавляют р-р 2,4 г  $\text{SnCl}_2$  в 5 мл 35,4%-ной  $\text{HCl}$ , оставляют при 18–20° на 6 дней и отфильтровывают 1,1 г осадка, из которого выделяют 0,32 г VI и 0,54 г смеси III и II. Диазосоединение из VI сочетается с резорцином, но не сочетается с 2-нафтолдисульфокислотой-3,6. 0,61 г VI вносят в 10 мл 20,22%-ной  $\text{HNO}_3$ , перемешивают при 18–20° 8 час., к фильтрату добавляют  $\text{NaCl}$  (20 об.%) и получают  $\text{Na}$ -соль 1,2-фенантренион-4-сульфокислоты (VII), выход 0,35 г. К р-ру 0,15 г VII в 7 мл горячей воды добавляют 0,5 г  $\text{p}$ -толуидина и через 1 час при добавлении  $\text{HCl}$  получают  $\text{p}$ -толуидиновую соль 1,2-диоксифенантренионсульфокислоты-4, выход 0,09 г, т. пл. 245,8–247,3° (разл.; из 6–7%-ной  $\text{HCl}$ ). К р-ру 7,2 г оксима V в 170 мл горячей воды приливают 25 мл 25,6%-ного р-ра  $\text{NaOH}$ , нагревают до 70°, быстро охлаждают, выливают в 200 мл 6%-ной  $\text{HCl}$  и получают 4,12 г осадка, который растворяют в 250 мл воды с 10 мл 20%-ного р-ра  $\text{NaOH}$  и из фильтрата подкислением выделяют 3,68 г фенантрениондиоксида (VIII), выход 77,3%, т. пл. 178–178,2° (разл.; из водн. сп.). Р-р 3,6 г оксима V в 160 мл 5%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кипятят 3 часа и получают 1,2-фенантрофуразан, выход 97,7%, т. пл. 172,6–173° (из водн. сп.). Р-р 2,38 г VIII в 8 мл 8,4%-ного р-ра  $\text{KOH}$  и 160 мл воды приливают к 180 мл натреты до 65–80° 20,22%-ной  $\text{HNO}_3$ , нагревают при 90° 15 мин. и получают 1,2-фенантрофураноксан, выход 2,16 г, т. пл. 221,5–222° (из сп.).

**5Ж146.** Некоторые производные фенантрена (II). Богданов С. В., Шибряева Л. С. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, 5, № 3, 345. —Оксим бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-оксифенантрена при окислении разб.  $\text{HNO}_3$  (90–95°) превращается в бисульфитное соединение 1,2-фенантрофураноксана, который при кипячении с 1%-ным р-ром соды дает смесь  $\text{Na}$ -солей 1-амино-2-нитрофенантренионсульфокислоты-4 (I), 1-окси-2-нитрофенантренионсульфокислоты-4 (II), 1,2-фенантрофуразана и 1,2-фенантрофураноксана. I и II в кислой среде дают соответственно 1-амино-2-нитрофенантренион (III), т. пл. 229–229,5° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), и 1-окси-2-нитрофенантренион (IV), т. пл. 159,5–160° (из сп.). При восстановлении II и IV получаются соответственно 1-окси-2-аминофенантренионсульфокислота-4 и 1-окси-2-аминофенантренион (V); хлоргидрат V, т. пл. 317–318° (разл.; из сп.); диацетильное производное V, т. пл. 181–181,5° (из сп.). При окислении V образуется 1,2-фенантренион-4-сульфокислота, это доказывает положение заместителей в I и II. При восстановлении I и III получают соответственно 1,2-диамино-фенантренионсульфокислота-4 (VI) и 1,2-диаминофенантренион (VII), т. пл. 177–198° (разл.; из сп.); дибензильное производное VII, т. пл. 268–269° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).  $\text{SeO}_2$  окисляет VI и VII в соответствующие селенодиазолы; 1,2-фенантроселенодиазол, т. пл. 189,8–190° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При окислении VII с 9,10-фенантренионом получается 1,2,3,4-дibenzo-7,8(1',2')-нафтофенантин, т. пл.

299,5–300° (из полихлоридов бzl.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 10, 38750.

**5Ж147.** Окисление метильной и метильной групп гипохлоритом натрия. Neiswender David D., Moniz William B., Dixon Joseph A. The oxidation of methylene and methyl groups by sodium hypochlorite. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2876–2878 (англ.). При окислении 2-ацетил-9,10-дигидрофенантрена (I) действием  $\text{NaOCl}$  при pH 12–13 получена 2,2',4'-трикарбоксифенил- (II), а при pH 10 9,10-дигидрофенантренионкарбоновая-2-к-та (III). Промежуточным соединением при окислении I во II является, вероятно, 2-карбокси-9,10-фенантренион. Для подтверждения этой гипотезы 9,10-фенантренион (IV) окислен  $\text{NaOCl}$  до дифеновой к-ты (V). Окислением бензила (VI) получена  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (VII). При окислении 6-ацетилтетралина (VIII) получены тетралинкарбоновая-6 к-та (IX), 3-(2,4-дихлоркарбоксифенил)- (Xa) и 3-(2,5-дихлоркарбоксифенил)-пропановые к-ты (Xб). При окислении  $\text{p}$ -этилацетофенона (XI) получена терефталевая к-та (XII), которая образуется и при окислении  $\text{p}$ -метилацетофенона (XIIa). При окислении  $\text{m}$ -метилацетофенона (XIIb) получена изопропановая к-та (XIV). Объясняются механизм р-ции окисления действием  $\text{NaOCl}$  и роль ацетильной группы. 4 г I перемешивают при 60–80° 19 час с 800 мл р-ра  $\text{NaOCl}$ , содержащего 2 г  $\text{NaOH}$ , остаток  $\text{NaOCl}$  разрушают  $\text{NaHSO}_3$ , экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют, получают II, выход 49%, т. пл. 265–267° (из 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 3 г I и 400 мл  $\text{NaOCl}$  (pH ~10) кипятят 9 час, подкислением выделяют 1,3 г III, т. пл. 215–216,5°, и 0,3 г II. 4 г IV и 500 мл  $\text{NaOCl}$  кипятят 22 часа, обрабатывают  $\text{NaHSO}_3$ , подкисляют, фильтрат насыщают  $\text{NaCl}$  и получают 4,31 г V, выход 94%, т. пл. 220–221° (из воды). 5 г VI и 300 мл  $\text{NaOCl}$  кипятят 20 час и получают VII, выход 88%, т. пл. 121–122°. 22 г VIII и 0,58 г р-ра  $\text{NaOCl}$  перемешивают 14 час. при 86° и подкислением выделяют 3,9 г IX, т. пл. 153–156° (из водн. сп.). Водн. р-р экстрагируют эфиром, эфир испаряют, остаток хроматографируют в р-ре  $\text{CHCl}_3$  и ацетона на силикагеле и получают Xa, т. пл. 251–257°, и Xб, т. пл. 230–232°. 5 г XI и 800 мл  $\text{NaOCl}$  кипятят 44 часа и подкислением выделяют XII, выход 95% (идентифицирована в виде дихлорангидрида, полученного действием  $\text{PCl}_5$ , т. пл. 77,5–79°). Аналогично при окислении 5 г XIIa 800 мл  $\text{NaOCl}$  получают XII, выход 47%, а при окислении 5 г XIIb получают XIV, выход 13%. Все р-ции проводят в атмосфере  $\text{N}_2$ .

**5Ж148.** Изучение семичленных циклов. Сообщение III–VII. Реакция Робинсона — Манниха с бензоциклопентеноном. (3–7). III. Синтез 3-кето-11b-метил-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена. IV. Синтез 3-кето-11b-метил-9,10-диметоксид- и 9,10,11-триметоксид-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена. V. Синтез 3-кето-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена. VI. Синтез 3-кето-9,10-диметоксид-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена и 3-кето-7,8-диметоксид-1,2,3,10,11b-



гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена. VII. Синтез 3-кето-6,7,8-триметоксид-1,2,3,10,11,11b-гексагидро-5H-дибенз-[a, c]-циклопентатриена. Fujita Tadashi, Kawazu Mitsutaka, Ayata Akira. Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan, 1959, 79, № 9, 1184–1187, 1187–1192, 1192–1195, 1196–1201, 1202–1208 (японск.; рез. англ.). —III. Исследуют применение р-ции Робинсона — Манниха в синтезе сте-

дее сооб-  
Р. Бутин  
ой групп  
d D, J.  
The oxi-  
am бур-  
1, 2876-  
дигидро-  
43 полу-  
1 10 9,46  
межукто-  
вляется,  
Для под-  
нон (IV)  
ислением  
и окисле-  
алинка-  
(Ха) и  
(Кб). При  
терефта-  
кислени  
м-метил-  
та (XIV).  
действием  
ешивают  
ержащего  
а, экстра-  
чают II,  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).  
час, пол-  
е, 0,2 г  
и полу-  
II и 0,5 г  
подки-  
(из водн.  
испарят,  
цетона на  
Хб, т. пл.  
аса и под-  
дифиро-  
действием  
лени 5 г  
е, а при  
13%. Все  
Лукашина  
Сообщение  
ензицикло-  
тил-1,2,3,  
рлена IV.  
0,10,11-три-  
а, с-цикло-  
гексагидро-  
3-кето-  
бенз-а, с-  
3,10,11,11а-

родов. Из бензациклогептенона-3 (I) или из бензациклогептенона-4 (II) получают 3-метилбензациклогептенона-4 (III), который при действии  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$  (IV) дает 3-кето-11b-метил-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (V). Из I по Гриньяру получают 3-метилбензациклогептандиен-1,3 (VI), выход 82%, т. кип. 92–94°/7 мм. При окислении 4,7 г VI посредством 31 г  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  в 70 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2 часа, 50–60°) получают III, выход 41%, т. кип. 114–115°/4 мм; семикарбазон, т. пл. 205–206° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 151–152° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из 6,3 г VI действием 6,8 г 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 60 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5 дней, 23–25°) получают III, выход 60%. К р-ру  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$  (из 30 мл  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и 0,145 г Na) добавляют 0,8 г II в 10 мл  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$ , нагревают до 40°, охлаждают до 20°, прибавляют 1,05 г  $\text{CH}_3\text{J}$  в 10 мл  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$ , кипятят 7 час., получают III, выход 73%. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  (из 6,9 г K и 50 мл спирта) добавляют 6,92 г III в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , охлаждают до 0°, прибавляют IV (из 11,5 г  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и 11,5 г  $\text{CH}_3\text{J}$  в 100 мл эфира), перемешивают 12 час. при 5°, кипятят 30 мин. и получают V, выход 68%, т. кип. 150–154°/0,2 мм, т. пл. 74–75,5° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 207–208° (из  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При гидрировании 0,23 г V в 20 мл спирта над 0,2 г 10%-ного Pd/C 40 мин. получают 3-кето-11b-метил-1,2,3,4,6a,7,11b-октагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (VII); ДНФГ, т. пл. 177–178° (из этилацетата).

IV. 3-метил-2',3'-диметоксибензациклогептенона-4 (VIII) и 3-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептенона-4 (IX) получают из ди- и триметоксильных аналогов I и II аналогично синтезу III. Из VIII с IV получают 3-кето-11b-метил-9,10-диметокси-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (X). С IX аналогичная реакция протекает труднее из-за стерич. затруднений. При нагревании (1 час до 70–80°) 52 г 3,4-диметоксифенилацетановой к-ты с полифосфорной к-той (из 30 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 130 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) получают 2',3'-диметоксибензациклогептенона-3 (XI), который по Гриньяру с последующей дегидратацией превращают в 3-метил-2',3'-диметоксибензациклогептандиен-1,3 (XII), выход 35,5%, т. кип. 117–118°/0,06 мм. При окислении посредством  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  XII дает VIII, выход 51%, т. кип. 155–161°/0,4 мм, т. пл. 89–90° (из циклогексана); ДНФГ, т. пл. 207–208° (из хлф., сп.). Из 2',3',4'-триметоксибензациклогептенона-3 (XIII) по Гриньяру получают 3-метил-3-окс-2,3,4-триметоксибензациклогептен (XIV), выход 90%, т. пл. 78–80° (из петр. эф.). Дегидратация XIV (в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) приводит к 3-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептандиену-1,3 (XV), выход 88%, т. кип. 107–110°/0,2–0,3 мм. При окислении IV посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают IX, выход 81%, т. кип. 165–170°/0,5 мм, т. пл. 78–79° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 180–181° (из этилацетата). Из 2',3'-диметоксибензациклогептенона-4 (XVI) при последовательной обработке NaH в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$  и  $\text{CH}_3\text{J}$  получают VIII с выходом 69%; из 2',3',4'-триметоксибензациклогептенона-4 (XIII) аналогично получают IX, выход 4,5%. Гидрирование XV или IX над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в спирте приводит соответственно к 3-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептену (XVIII), т. пл. 49,5–50,5° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), и 3-метил-4-окс-2',3',4'-триметоксибензациклогептену (XIX), т. пл. 106–107° (из гексана). Из 10 г VIII,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (из 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1,1 г Na) и 12 г IV через 10 час. при 20° получают 3-метил-3-(3-кетобутил)-2',3'-триметоксибензациклогептенона-4 (XX), выход 38,5%, т. кип. 195–200°/0,4 мм; ди-ДНФГ-2 $\text{CH}_3\text{OH}$ , т. пл. 148–150° (из хлф.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При кипячении (2 часа) XX в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  получают X, выход 85%, т. кип. 206–208°/0,3 мм; ДНФГ, т. пл. 220–222° (из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При кипячении (3 часа) VIII с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и IV в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают X, выход 64%. Из 3,5 г IX с  $\text{H}_2\text{ONa}$  (из 30 мл спирта и 0,7 г NaH) и 4,2 г IV при 20° получают 0,15 г 3-кето-4a-окс-11b-метил-9,10,11-три-

метокси-1,2,3,4,6a,7,11b-октагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриена (XXI), т. пл. 110–112° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ДНФГ, т. пл. 179–180° (из этилацетата), и 3-кето-11b-метил-9,10,11-триметокси-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (XXII), т. кип. 170–180°/1 мм; ДНФГ, т. пл. 220–223° (из хлф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). XXII получают также при кипячении IX с IV в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$  в  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .

V. При восстановлении I посредством  $\text{LiAlH}_4$  получают с выходом 83% бензациклогептенол-3, который дегидратируют с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и получают бензациклогептандиен-1,3 (XXIII), выход 90%, т. кип. 82–84°/3 мм. При окислении XXIII посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и обработке продукта р-ции р-ром 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 100 мл воды и 200 мл спирта получают бензациклогептандиол-3,4 (XXIV), выход 74,3%, т. кип. 155–157°/0,5 мм; при кипячении продуктов окисления XXIII посредством  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  с 50%-ной водн.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спирте получают II, выход соответственно 65 и 63%. При кипячении XXIV с 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спирте также получают II, выход 66%. К смеси 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 2,5 г Na и 12 г  $\text{HCOONH}_3$  добавляют 16 г II в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перемешивают 4 часа и оставляют на ~12 час. Из водн. слоя после подкисления  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают 3-формилбензациклогептенона-4 (XXV), выход 56%, т. кип. 116–118°/0,1 мм. Из XXV при обработке ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ )<sub>2</sub>O в пиридине (24 часа, 20°) получают 3-бензоксибензилбензациклогептенона-4, выход 76%, т. пл. 150–154° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который при гидрировании в спирте над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) превращается в III. Р-ция XXV с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и IV приводит к 3-(3-кетобутил)-бензациклогептенона-4 (XXVI); ДНФГ, т. пл. 207–208° (из этилацетата). При обработке XXVI KOH в водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 3-кето-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (XXVII), выход 31,5%, т. кип. 140–142°/0,1 мм; ДНФГ, т. пл. 195° (из этилацетата).

VI. Из XI получают XVI, который при формилировании дает 3-формил-2',3'-диметоксибензациклогептенона-4 (XXVIII) и 5-формил-2',3'-диметоксибензациклогептенона-4 (XXIX), строение которого доказывают путем превращения формильных групп в метильные. Из XXVIII и XXIX с IV получают трициклич. системы. При восстановлении XI посредством  $\text{LiAlH}_4$  получают 2',3'-диметоксибензациклогептенол-3, т. кип. 116–118°, который дегидратируют с помощью β-нафталисульфокислоты и образовавшийся 2',3'-диметоксибензациклогептандиен-1,3 (XXX) окисляют посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , получают XVI, выход соответственно 39,5 и 55,5%, т. пл. 107–109° (из циклогексана); ДНФГ, т. пл. 213–214° (из хлф.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из XVI при формилировании в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают XXVIII, выход 22,2%, т. пл. 115–116° (из циклогексана), енолбензоат, т. пл. 168–170° (из сп.), и XXIX, т. кип. 180–186°/0,3 мм, енолбензоат, т. пл. 142° (из хлф., эф.). При формилировании XVI в эфире XXVIII и XXIX получают с выходом соответственно 16,3 и 14,8%, а в тетрагидрофуране с общим выходом ~18%. Р-ция XXVIII с IV в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  приводит лишь к XVI; из 8 г XXVIII с IV и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 2,5 г 3-(3-кетобутил)-2',3'-диметоксибензациклогептенона-4, ди-ДНФГ- $\text{CH}_3\text{OH}$ , т. пл. 120° (из хлф.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который при перемешивании с водн. KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает 3-кето-9,10-диметокси-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (XXXI), т. кип. 187–190°/0,1 мм; ДНФГ, т. пл. 220° (из хлф.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При р-ции XXIX и IV в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с NaOH получают 5-(3-кетобутил)-2',3'-диметоксибензациклогептенона-4 (XXXII), выход 85%, ди-ДНФГ-2 $\text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 203–205° (из хлф.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из смеси Na-пропадиенов XXVIII и XXIX при р-ции с IV в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получается XXXII и возвращается XXVIII; из той же смеси при р-ции с IV и  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 3-кето-7,8-диметоксиоктагидро-1H-5H-дибенз-а, с-циклогептатриен (XXXIII), выход 38%, т. пл. 177–178° (из сп.), и возвращается

VI. Син-  
а shi, Ка-  
угука да-  
л, 1959, 74,  
1196–1201.  
предуот пре-  
титезе сте-

32% XXVIII. При нагревании (10 мин., 100°) 1 г XXXIII в 10 мл полифосфорной к-ты получают 3-кето-7,8-диметокси-1,2,3,10,11,11а-гексагидро-5Н-дибенза-*а*, *с*-циклогептатриен, выход 90%, т. пл. 118—119° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); при дегидратации XXXIII посредством  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , выход этого в-ва составляет 88%. Гидрирование енолбензоата XXVIII в тетрагидрофуране над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) приводит к VIII, а при аналогичном гидрировании енолбензоата XXIX получают 2',3'-диметокси-5-метилбензациклогептено-4 (XXXIV), т. пл. 176—178° (из этилацетата, сп.), строение которого доказывают синтезом. Из вератрола и 3-метилглутарового ангидрида по Фриделю—Крафтсу получают 4-(3,4-диметоксибензоил)-3-метилмасляную к-ту, выход 81%, т. пл. 105—109°, которую гидрируют над 20%-ным Pd/C при 55—60° и 45 ат в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и получают 5-(3,4-диметокси)-3-метилвалериановую к-ту, выход 98,3%, т. пл. 158—161°. Последняя при циклизации полифосфорной к-той превращается в 2',3'-диметокси-5-метилбензациклогептено-3 (XXXV), выход 88,6%, т. кип. 145—148°/0,07 мм, т. пл. 69—71° (из циклогексана); ДНФГ, т. пл. 220—222° (из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из XXXV при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  получают 2',3'-диметокси-5-метилбензациклогептенол-3, который дегидрируют с помощью  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , и образовавшийся 2,3-диметокси-5-метилбензациклогептадиен-1,3, выход 76,7%, т. кип. 123—127°/0,1 мм, т. пл. 35—36°, окисляют посредством  $\text{PbO}_2$  и получают XXXIV.

VII. При формилировании XVII получают смесь 3-формил-2',3',4'-триметоксибензациклогептена-4 (XXXVI) и 5-формил-2',3',4'-триметоксибензациклогептена-4 (XXXVII) с преобладанием последнего, который с помощью р-ции Робинсона—Манниха превращают в 3-кето-6,7,8-триметокси-1,2,3,10,11,11а-гексагидро-5Н-дибенза-*а*, *с*-циклогептатриен (XXXVIII). XXXVII не вступает в эту р-цию. При гидрировании тетраметилового эфира пурпурогаллина (XXXIX) над 20%-ным Pd/C в спирте при 30—40° получают тетрагидро-4,2',3',4'-тетра-О-метилпурпурогаллин, выход 79%, т. кип. 135—138°/0,1 мм, который при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  превращают в 4,2',3',4'-тетраметоксибензациклогептенол-3. Последний дегидрируют водн. спирт. р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получают XVII, выход 85,6%; На-соль, т. разл. 250°. При формилировании XVII в эфире получают XXXVI, выход 9,3%, т. пл. 93—95° (из сп.), и XXXVII, выход 35,7%, т. пл. 72—73° (из эф.). Р-ция XXXVI с IV и  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  приводит к 2',3',4'-триметокси-5-(3-кетобутил)-бензациклогептену-4 (XLI), выход 73%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 238°. При действии КОН XL превращается в 3-кето-6,7,8-триметоксиоктагидродибенза-*а*, *с*-циклогептатриен (XLI), выход 50%, т. пл. 143—144° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и XXXVIII, т. пл. 115—116,5° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167° (из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При обработке смеси XXXVIII и XLI  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  получают XLI, выход 33%, считая на XXXVI. Гидрирование енолбензоата XXXVI над Pt (из  $\text{PtO}_2$ ) в спирте приводит к IX; из енолбензоата XXXVII, т. пл. 140—144° (из хлф.), аналогично получают 5-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептено-4 (XLII), строение которого доказывают синтезом. Из 3,4,5-триметоксибензоиллацетата с кротоновым эфиром получают эфир 3-метил-4-этоксикарбонил-4-(3,4,5-триметоксибензоил)-масляной к-ты, который омыляют, и образовавшуюся к-ту, т. пл. 108° (из 50%-ного сп.), гидрируют при 60—70° и 70 ат 4 часа над 20%-ным Pd/C и получают 3-метил-5-(3,4,5-триметоксифенил)-валериановую к-ту, выход 90%, т. кип. 200—205°/0,1 мм. Обработка последней полифосфорной к-той приводит к 5-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептену-3 (XLIII), выход 69%, т. кип. 160—165°/0,3 мм, т. пл. 55—57° (из петр. эф.). Из XLIII при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  получают 5-метил-2',3',4'-триметоксибензациклогептенол-3, который при дегидратации ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) дает 5-метил-2',3',4'-триметоксип-

бензациклогептадиен-1,3 (XLIV), выход 83%, т. кип. 128—130°/0,3 мм. Окисление XLIV посредством  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и обработке продукта р-ции разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спирте приводит к XLII, выход 47%, т. кип. 130—135°/0,1 мм, т. пл. 60—62° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 177—178° (из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из XXXIX при последовательной обработке  $\text{LiAlH}_4$  в эфире и Zn с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают 1',2',3'-триметоксибензациклогептадиен-1,3-он-6, выход 45%, который нитрозируют и образовавшийся хлоргидрат (XG) 5-гидроксимино-1',2',3'-триметоксибензациклогептадиен-1,3-он-6 гидрируют в спирте над 5%-ным Pd/C, получают 5-амино-2',3',4'-триметоксибензациклогептено-4 (XLV), выход 59,5%; XG, т. пл. 180—183° (из ацетона); пикрат, т. пл. 178° (раал.; м. сп.). Из XG XLV при нагревании с фталевым ангидридом в пиридине получают 5-фталимидо-2',3',4'-триметоксибензациклогептено-4, т. пл. 175—176° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 217—218° (из этилацетата,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); дигидропиразин (XLVI), т. пл. 237—238°. Приведены УФ- и ИК-спектры V, VI, VIII, IX, XX, XXII, XXVII, XXVIII, XXXI, XXXIV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII, ИК-спектры III, XIV, XVI, XXI, XXIV, XXXIII, XXXIV, УФ-спектры XII, XV, XXIII, ДНФГ XXVII, XXX, енолбензоата XXXVII, XLII, XLIV. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 16, 65429. Н. Швенов

5Ж149. Образование ароматических углеводородов при высоких температурах. Часть VII. Пироллиз индена. Badger G. M., Kimber R. W. L. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part VII. The pyrolysis of indene. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2746—2749 (англ.).—При пироллизе 93 г индена (I),  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5676, проведенном путем пропуска пара I и N<sub>2</sub> через кремневую трубку, наполненную кусками кварца, при 700° наряду с основным в-вом хризеном (II) получены метан, этилен и смола, выход 51,6% (см. также VI, РЖХим, 1960, № 18, 73399). Хроматографированием смолы на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , газо-жидкостной хроматографией, хроматографированием на ацетате целлюлозы и на ацетилированной бумаге выделены следующие в-ва, идентифицированные на основании спектрографических данных (приведены в-во, выход в %):  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5,4; толуол, 0,83; стирол, 0,1; неизвестное в-во (A), 2,3; инден, 6,5; нафталин, 4,6; флуорен, 0,02; фенантрен, 0,38; антрацен, 0,20; 3,4-бензфлуорантен, 2,3; неизвестное в-во (B), 0,52; пирен (?), 0,1; флуорантен, 0,27; 1,2-бензфлуорантен, 4,4; 2,3-бензфлуорантен, 4,5; 3,4-бензфлуорантен, 1; 1',2',3',4'-тетрагидро-3,4-бензпирен (?), 0,46; 1,2-бензантрацен, 4,6; алкилхризен, 1,1; II, 31,7; 3,4-бензфлуорантен, 0,008; 10,11-бензфлуорантен, 0,01; 11,12-бензфлуорантен, следы; 3,4-бензпирен, 0,002. Объясняется механизм пироллиза и пути образования полученных соединений. Приведены данные ИК-спектров для выделенных соединений. Л. Лукацкий

5Ж150. Образование ароматических углеводородов при высоких температурах. Часть VIII. Пироллиз индена. Badger G. M., Lewis G. E., Napier I. M. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part VIII. The pyrolysis of acetylene. «J. Chem. Soc.», 1960, July, 2825—2827 (англ.).—Исследован состав смолы, полученной пироллизом  $\text{C}_2\text{H}_2$ . В ней обнаружены в числе других ароматич. в-в 3,4-бензпирен (I) и 3,4-бензфлуорантен (II), чем объясняются ее катерогенные свойства. Пропускают 400 л  $\text{C}_2\text{H}_2$  через трубку при 700° со скоростью 6 л/час и получают смолу, выход 43,8 г, разгонкой которой выделены следующие фракции (указаны т. кип. в °C/мм. вес. в 1: 70/760, 12,5; 18—100/20, 5,3; 100—170/20, 3,3; 170—230/20, 5,5; 230—245/20, 2,4; 245—280/20, 2,3. Газо-жидкостной хроматографией, хроматографированием на бумаге и спектроскопически в смоле идентифицированы следующие в-ва (указаны в-во, содержание в %):  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 2,3; толуол, 3; о-ксилол, следы; стирол, следы; инден, следы;  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 12; бифенил, 2,7; флуорен, 4,5; фенантрен, 13; флуорантен, 3,7; хризен, 0,5; 1,2-бензантрацен, 0,3



пирен, 6,6; перилен, следы; 1,12-бензоперилен, следы; II, следы; 11,12-бензофлуорантен, следы; I, 2; 2,3-о-фенилпирен, 2,7.

Р. Журин  
5Ж151. Исследования в ряду хинонов. II. Образование азинов при взаимодействии *n*-хинонов с *o*-диаминами. Ott R. Untersuchungen über Chinone. 2. Mitt. Azinbildung durch Umsetzung von *p*-Chinonen mit *o*-Diaminen. «Monatsh. Chem.», 1959, 90, № 6, 827—838 (нем.).

Взаимодействие хризенина-2,8 (Ia) с *o*-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II) приводит к 8-оксихризифеназину (III), тогда как при действии II на 1,4-нафтохинон (IV) образуется смесь 3-оксип-1,2-бенз-(IV) и 2,3-диаминофеназинов (V). При взаимодействии II с бензохиноном (Iв) в р-ре CH<sub>3</sub>COOH получен также V, тогда как в спирт. р-ре II и Iв образуют 8-оксифеназин (VI). Взаимодействие Iб с 1,2-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (VII) в лед. CH<sub>3</sub>COOH гладко приводит к 3-оксип-1,2,5,6-дибензфеназину (VIII). Строение IV и VIII подтверждается образованием соответственно 1,2-бенз- и 1,2,5,6-дибензфеназинов при перегонке IV и VIII над Zn-пылью. Взаимодействие II с 2-сульфокислотой Iб (Iг) приводит к 4-сульфокислоте IV (IX). Суспензию 0,1 г Iа в 5 мл спирта нагревают (~100°, 0,5 час.) с 0,1 г II и получают III, выход 0,1 г (из лед. CH<sub>3</sub>COOH). Р-р 0,01 моля Iб в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH нагревают (~100°, 3 часа) с 0,01 моля II, осадок (фильтрат А) экстрагируют горячим разб. щел. р-ром (остаток Б) и получают из щел. жестрата (после прибавления конц. NaOH) IV, выход 0,6 г. Из фильтрата А получают еще 1,2 г неочищ. IV. Из остатка Б выделяют V. К р-ру 1,1 г II в 10 мл 2 н. р-ра CH<sub>3</sub>COOH (или в смеси 10 мл 2 н. р-ра CH<sub>3</sub>COOH в 20 мл воды) медленно прибавляют при ~100° смесь 1,5 г Iб с 20 мл 2 н. р-ра CH<sub>3</sub>COOH (или теплой р-р Iб в 16 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH), после нагревания 0,5 часа обрабатывают, как описано выше, и получают смесь IV (выход 1,75 г) и V, выход 0,27 г. К р-ру 1 г II в 10 мл 2 н. р-ра CH<sub>3</sub>COOH прибавляют 1 г Iв, через некоторое время нагревают (15 мин., ~100°), охлаждают, подщелачивают (NaOH) и получают V, выход 0,75 г. К р-ру 1 г Iв в 10 мл спирта прибавляют на холоду 1 г II, через 1 час смесь нагревают (15 мин., ~100°), прибавляют небольшое кол-во воды, осадок пересаживают из р-ра NaOH и получают VI, выход (с учетом выделенного при обработке маточного р-ра небольшого кол-ва Iв) 1,8 г, т. разл. 250° (после хроматографирования на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в р-ре ацетона). К смеси 0,45 г Iв и 20 мл 2 н. р-ра CH<sub>3</sub>COOH прибавляют (~20°) 0,45 г VII и через 5 час. осадок экстрагируют небольшим кол-вом спирта. Остаток экстрагируют смесью 2 н. р-ра NaOH со спиртом и из щел. водно-спирт. р-ра получают VIII, выход 0,39 г, т. пл. 376° (из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>). К смеси 2,76 г К-соли Iг (из Iб и NaHSO<sub>3</sub>) с 25 мл воды прибавляют (~20°) 1,4 г II и через 48 час. получают К-соль IX (3 г), из которой выделяют IX. Предыдущее сообщение см. РИХХим, 1956, № 11, 32478.

В. Зарецкий  
5Ж152. Реакция Эльбса 6-(*o*-толуонил)-хризена и подобных кетонов. Mabile Philippe, Buu-Hoï N. P. The Elbs reaction of 6-(*o*-toluoyl) chrysene and similar ketones. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1094—1096 (англ.).—В продолжение работы по исследованию *в-а*, обладающих канцерогенной активностью, циклодегидратацией 6-(*o*-толуонил)-хризена (I) по Эльбсу получены 15-оксатрибенз-[а, е, j, k]-пирен (II) и бенз-[а]-нафто-(1,2-а)-антрацен (III). При пиролизе 6-(2,4-диметилбензил)-хризена (IV) в аналогичных условиях получены 13-метил-II (V) и 13-метил-III (VI). Предполагается, что образование II и V связано с циклизацией соответствующих антролов, могущих образовываться в результате перегруппировки I и IV. К р-ру 22,8 г хризена (VII) и 35 г *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl (VIII) в 1 л сухого CS<sub>2</sub> прибавляют за 10 мин. 30 г AlCl<sub>3</sub>, кипятят 3 часа, разлагают льдом и HCl, добавляют 400 мл CS<sub>2</sub> и из органич. слоя получают I, выход 58,8%, т. пл.

194° (из сп.-бэл.). Из маточного р-ра после кристаллизации I получают изомер I [вероятно, 2-(*o*-толуонил)-хризен], выход 0,1 г, т. пл. 230° (из сп.-бэл.). Аналогично из VII и VIII (2 дня, ~20°, 2 часа, кипячение) получают 3 изомерных ди-*o*-толуонилхризена: 1) выход 5 г, т. пл. 256° (из CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 2) выход 1 г, т. пл. 231° (из CH<sub>3</sub>COOH); 3) выход 5 г, т. пл. 213° (из бэл.). Этим методом из 22,8 г VII, 33,7 г 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COCl (IX) и 26,7 г AlCl<sub>3</sub> в 760 мл CS<sub>2</sub> (22 часа, ~20°, 1 час, кипячение) получают IV, выход 16,5 г, т. пл. 146° (из CH<sub>3</sub>COOH). Аналогично из 19 г VII и 23 г IX (2 дня, ~20°, 2 часа, кипячение) получают ди-(2,4-диметилбензил)-VII (X), выход 6 г, т. пл. 233° (из CH<sub>3</sub>COOH), и изомер X, выход 1,9 г, т. пл. 282° (из бэл.). Кипятят 11 г I 30 мин., продукт р-ции разгоняют в вакууме и получают II, выход 1,4 г, т. пл. 296° (из бэл.). Из маточного р-ра после отделения II получают III, выход 50 мг, т. пл. 193° (из CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Аналогично из 9 г IV получают V, выход 0,7 г, т. пл. 244° (из толуола), и VI, выход 0,13 г, т. пл. 226° (из гексана), а из 4,5 г X получают октациклич. углеводород C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>, выход 0,4 г, т. пл. 372° (из толуола). Приведены УФ-спектры II, III, V, VI.

Р. Журин  
5Ж153. Ориентация при ацилировании 6-замещенных хризенов по Фриделю — Крафту. Mabile Philippe, Buu-Hoï N. P. Orientation of Friedel—Crafts acylations of 6-substituted chrysenes. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1092—1094 (англ.).—При действии на 6-этилхризен (I) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl (II) получен 12-бензил-I (III). 6-бензилхризен (IV) при действии CH<sub>3</sub>COCl (V) образует 12-ацетил-IV (VI). Строение III и VI подтверждено восстановлением их по Кижнеру до 12-бензил-I (VII). При ацетилировании IV наряду с VI получают 6-(4'-ацетилбензил)-12-ацетилхризен (VIII), который восстановлен до 12-(4'-этилбензил)-I (IX). Для доказательства строения IX получают также восстановлением 12-(4'-этилбензил)-I (X), который образуется при действии на I *n*-этилбензоилхлорида (XI). IV получен восстановлением 6-бензоилхризена (XIIa), который образуется наряду с двумя другими изомерами (XIIb и XIIв) при бензоилировании хризена (XIII). Строения XIIb и XIIв не установлено, но по аналогии с *в-а*ми, образующимися при ацетилировании XIII, их можно считать 2- и 3-изомерами XIIa. К суспензии 22,8 г XIII в 1000 мл CS<sub>2</sub> и 20 мл II добавляют 16 г AlCl<sub>3</sub> за 10 мин., через 14 час. (20°) кипятят 4 часа, добавляют лед, HCl и 1000 мл этиленхлорида, органич. слой фильтруют, упаривают, обрабатывают горячей водой и получают XIIa, выход 62%, т. пл. 192° (из бэл.-сп.). Маточный р-р после кристаллизации XIIa упаривают и получают 0,1—0,2 г XIIb и 0,1 г XIIв, т. пл. 256° (из CH<sub>3</sub>COOH) и 224° (из CH<sub>3</sub>COOH). 9 г XIIa, 9 г 98%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (XIV) и 350 мл диэтиленгликоля (ДЭГ) кипятят 7 час. с 9 г КОН, добавляют HCl и получают IV, выход 61%, т. пл. 202—203° (из ацетона). К р-ру 5 г I и 7,5 мл II в 100 мл CS<sub>2</sub> добавляют за 15 мин. 5 г AlCl<sub>3</sub>, через 14 час. (20°) кипятят 2 часа и аналогично XIIa получают III, выход 50%, т. пл. 134° (из сп.-ацетона); 1,3 г III восстанавливают 1,3 г XIV и 1,3 г КОН в 50 мл ДЭГ, получают VII, выход 0,8 г, т. пл. 169—170° (из сп.-ацетона). К р-ру 15 г IV и 60 мл V в 600 мл CS<sub>2</sub> добавляют за 20 мин. 15 г AlCl<sub>3</sub> и аналогично III выделяют 10 г *в-а*, которое экстрагируют 2000 мл циклогексана, экстракт упаривают до 50 мл и получают 0,5 г VI, т. пл. 164—165°. Осадок после экстракции растворяют в ацетоне, упаривают и получают VIII, выход 4 г, т. пл. 226—227°. При восстановлении 0,3 г VI получают VII, выход 0,1 г, а при восстановлении 0,8 г VIII получают 0,6 г IX, т. пл. 179—180°. К р-ру 5,2 г I и 5 г XI в 80 мл CS<sub>2</sub> добавляют 4,5 г AlCl<sub>3</sub>, обрабатывают обычным образом, экстрагируют циклогексаном и получают X, выход 56%, т. пл. 113—114°. При восстановлении X по Кижнеру получают IX, выход 1,2 г.

Л. Лукашина

**5Ж154.** Термическая дегидроенизация 2,5-дигидрофуранов. Бельский И. Ф., Шуйкин Н. И., Карханов Р. А. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 3, 585—586. — В отличие от 2,3- и 4,5-дигидрофуранов, изомеризующихся над кварцем или активированным углем, 2-Р-2,5-дигидрофураны (Ia—в; здесь и далее а R = CH<sub>3</sub>, б R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, в R = *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) в аналогичных условиях дегидрируются в соответствующие 2-Р-фураны (IIa—в). Хлорированием тетрагидрофурана (III) получен 2,3-дихлор-III, который через Mg-органич. соединение с последующим дегидрохлорированием (KOH, 180—200°) переведен в I, выход ~80%. Здесь и далее указаны I, т. кип. в °C/мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>: а, 77—78/750, 1,4244, 0,8826; б, 103,9—104,5/750, 1,4314, 0,8877; в, 122,7—122,9/750, 1,4345, 0,8793. Пропускают пары I в смеси с N<sub>2</sub> через слой (470—480°) битого кварца или активированного угля и фракционированием выделяют следующие II, выход 90—95%: а, 62,9—64/757, 1,4320, 0,9118; б, 91—91,5/757, 1,4404, 0,9018; в, 107,4—108,4/745, 1,4445, 0,9874.

С. Суминов  
**5Ж155.** Исследования в области производных бензофурана. Сообщ. III. Синтез некоторых моно- и ди-N-замещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития. Миджоян А. Д., Калдрикия М. А. «Айканан ССР Гитутюнери Академиян тегекагир. Кимнакан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 1, 55—61 (рез. арм.). — С целью получения биологически активных соединений взаимодействием хлорангидрида бензофуранкарбоновой-2 к-ты (I) с аминами получены соответствующие амиды (II), которые с помощью LiAlH<sub>4</sub> восстановлены в N-замещ. бензофурфуриламины (III). Исходя из N-метил- и N-этил-2-бензофурфуриламинов (IIIa—б), получены метиловые эфиры N-метил- и N-этил-2-бензофурфурилкарбаминовой-2 к-ты (IV—V). С R(R')NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (VI) IIIa и б дают N'-алкил- N'-2-бензофурфурил- N-N'-диалкилэтилендиаминны (VII). В смесь 0,5 моля I и 400 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при охлаждении пропускают CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> до привеса в 45 г, нагревают 4—5 час. при ~100°, фильтруют, из фильтрата получают метиламид бензофурфуранкарбоновой-2 к-ты (IIa), выход 82,3%, т. кип. 104—105°. Аналогично получены (указаны II, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): этиламид, 90,6, 155—158/1, 67; пиперидид, 85,4, 192—194/2, 65; морфолдид, 88,4, 212—215/5, 94—95. К 0,2 моля LiAlH<sub>4</sub> в 300 мл абс. эфира за 4 часа прибавляют 0,15 моля IIa, смесь кипятят 18—20 час., по охлаждению разлагают водой, фильтруют и из эфирного р-ра получают IIIa, выход 65,8%, т. кип. 106—108°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5675, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0877; хлоргидрат (XГ), т. пл. 170—171°; йодметилат (ИМ), т. пл. 120—122°. Аналогично получены [указаны заместители в III, выход III в %, т. кип. в °C/мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>, т. пл. в °C XГ, т. пл. в °C ИМ, т. пл. в °C йодэтилата (ИЭ)]: этиламин, 68,8, 127—130/5, 1,5575, 1,0659, 173—174, 105, 110—112; диметиламин, 90,5, 112—113/5, 1,5455, 1,0388, 170—171, 190, 153; диэтиламин, 85,6, 127—128/3, 1,5360, 1,0167, 157—158, 130—131, —; N-пиперидин, 78,6, 142—143/2, 1,5585, 1,0648, 225, 174, —; N-морфоллин, 79,8, 152—154/1, —, 233, 177—178, —. Смесь 0,1 моля XГ VI и 0,2 моля III нагревают 6—8 час. при 145—150°, обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH, экстрагируют эфиром и получают следующие VII (указаны исходный III, R, R' в VI, выход VII в %, т. кип. в °C/мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>, т. пл. в °C ИМ, т. пл. в °C ИЭ): IIIa, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 21, 150—152/2, 1,5467, 1,0432, 176—177, —; IIIa, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 32, 150—152/1, 1,5416, 1,0385, 180—181, —; IIIб, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 67,9, 149—150/1, 1,5270, 1,0029, 153—154, 165—166; IIIб, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 55,7, 150—151/1, 1,5140, 1,0030, 143—144, 174. К р-ру 0,1 моля IIIa в 100 мл эфира одновременно прибавляют 2,1 моля CCl<sub>4</sub>SOCH<sub>3</sub> в 50 мл абс. эфира и 25—30%-ный р-р 0,1—0,15 моля NaOH, смесь размешивают до растворения осадка при ~20° и из эфирного р-ра получают IV, выход 62,5%, т. кип. 153—154°/2 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5480, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>

1,1677. Аналогично получен V, выход 85,8%, т. кип. 160—161°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5408, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,470. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 10, 34867.

**5Ж156.** Изучение условий изомерного превращения алкил-(арил)фурилкарбинолов. Бухаров В. Г., Позднякова Т. Е. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1108—1113. — Взаимодействием фуруро-

(I) с галоидмагнийалкилами получен ряд ОСН=CHCH=CHОНR (II), которые в спирт. р-ре HCl-газа изомеризованы в соответствующие RCH<sub>2</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III). Выходы III зависят от строения II и конц-ии HCl-газа. К реактиву Гриньяра из 94 г Mg и 460 г 2-бромбутана в 1,2 л абс. эфира прибавляют по каплям при -10° 260 г I в 300 мл абс. эфира, смесь размешивают при охлаждении 40 мин., кипятят 1,5—2 часа, выливают на лед и из эфирного р-ра получают II (R = *втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), выход 70%, т. кип. 80—82°/4 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4739, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9917. Аналогично получены следующие II (указаны R, выход в %, т. кип. в °C/мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>): *н*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 85, 99—101/3, 1,4695, 0,9772; *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 85, 94—94,5/4, 1,4695, 0,9745; *трет*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 69, —, 1,4808, —; *н*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, 88,3, 105—106/2, 1,4686, 0,9524; *н*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 95,3, 114—115/3, 1,4670, 0,9351; *втор*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 75, —, 1,4660, 0,9233; *н*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 82, 139—142/2 (т. пл. 32—33°), —; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 31,5, 115—117/2, 1,5559, 1,1279; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 92, 149—152/3, 5, 1,5548, —. Р-р 215 г II (R = CH<sub>3</sub>) в 820 мл 0,2%-ного спирт. р-ра HCl-газа кипятят 3 часа, р-р концентрируют, выливают в насыщ. р-р K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром и получают III (R = CH<sub>3</sub>), выход 38%, т. кип. 76—77°/3 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4330. Аналогично получены следующие III (указаны R, время р-ции в час, конц-ия HCl-газа в %, выход III в %, т. кип. в °C/мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup>): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 3, 0,35, 48, 96—98/4, 1,4312, 0,9789; *н*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 3, 0,38, 46,7, 93—94/2,5, 1,4340, 0,9640; *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 3, 0,35, 50,9, 80—81/3, 1,4293, 0,9585; *н*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3, 0,35, 49, 111—113/5, 1,4367, —; *втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3, 0,35, 64, 110—111/4, 1,4342, 0,9546; *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3, 2, 52, 90—91/3, 1,4330, —; *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 0,5, 4, 38, 88—89/3,5, 1,4346, 0,9523; *н*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 0,5, —4,3, 46, 115—116/3, 1,4370, 0,9440; *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 3, 0,39, 44, 112—114/3, 1,4373, 0,9432; *трет*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 0,5, 3,7, 34,7, 95—97/2, 1,4410, 0,9562; *н*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, 0,5, 3,2, 49,6, 131—133/2, 1,4403, 0,9317; *н*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 0,5, 5,3, 47,5, 145—146/3, 1,4430, 0,9256; *втор*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 0,5, 8,5, 50, 123—125/1, 1,4411, 0,9232; *н*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 0,5, 9,5, 59,6, 166—167/2,5 (т. пл. 25—27°), —; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3, 0,35, 47, 166—169/3, 1,5010, —; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 3, 0,4, 52,3, 127—129/1,5, 1,4898, 1,0311. 38,4 г III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) кипятят 2 часа в р-ре 2 г КОН в 250 мл CH<sub>3</sub>OH, отгоняют CH<sub>3</sub>OH, остаток выливают в воду, экстрагируют эфиром и из эфирного р-ра получают в-во с т. кип. 140—141°/1 мм, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4826, *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0194. Водн. р-р после эфирной экстракции подкисляют конц. HCl (к-той) и получают 6-фенил-4-кетогексановую к-ту, выход 6 г, т. пл. 93—94° (из воды).

Р. Журин  
**5Ж157.** Диметилдигидрогетероароматические соединения и гетероциклофаны по реакциям гофмановского 1,6-расщепления. Winberg N. E., Fawcett F. S., Mochel W. E., Theobald C. W. Dimethylendihydroheteroaromatic compounds and heterocyclophanes by 1,6-Hoffmann elimination reactions. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1428—1435 (англ.). — Пиролиз гидроокисей (ГО) четвертичных аммониевых оснований гетероциклич. (Ia—г) или ароматич. ряда с отщеплением (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N и воды приводит в зависимости от условий р-ции к образованию циклич. конъюгированных триенов, их димеров или полимеров. Р-ция, по-видимому, протекает как 1,6-расщепление по Гофману. При термич. разложении Ia и Ib выделены неустойчивые 2,5-диметилен- и 2-метилен-5-этилен-2,5-дигидрофураны (IIa—б), а пиролиз Iv и Го 2-метил-3-фурилтриметиламония (III) приводит исключительно к димерным и полимерным продуктам, структура кото-

рых не была точно доказана. Превращения хлорида 5-метил-4-карбоксит-2-фурурилтриметиламмония (IV) в триен осуществлено не удалось, вероятно, из-за образования бетанина. В-во IIа реагирует с  $J_2$ , образуя диодид 2,5-фурандиметилен-бис-(триметиламмония) (V), полученный также метилированием 2,5-бис-(диметиламинометил)-фурана. IIа полимеризуется при  $t_{\text{ре}} = -78^\circ$ , давая полимер полиметиленафурановой структуры (VI), а в присутствии ингибиторов 5,5'-этилен-1,2-ди-(2-фурил)-этан (VII), строение которого под-



Везде а X = O, R = H; б X = O, R = CH<sub>3</sub>; в X = O, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; г X = S, R = H.

тверждается анализами и данными УФ- и ИК-спектров в спектров ядерного магнитного резонанса. Установлена пространственная конфигурация молекулы VII, который превращен в циклодекан (VIII); гидрирование VII без разрушения фурановых колец приводит к соответствующему октагидропропановодному (IX). Взаимодействием VII с CH<sub>3</sub>OH и Br<sub>2</sub> получен тетраметокситетрагидро-5,5'-этилен-1,2-ди-(2-фурил)-этан (X), восстановленный далее до тетрагидро-X (XI). В условиях пиролиза Ig образует соответствующий линейный полимер (XII) наряду с небольшим кол-вом 5,5'-этилен-1,2-ди-(2-тиенил)-этана (XIII). Пиролиз ГО 3-метил-2-тиенилтриметиламмония (XIV) приводит к образованию полимера. ГО *n*-метилбензилтриметиламмония (XV) превращена в поли-*n*-ксилилен (XVI) и 2,2-парадихлофан (XVII). Р-р 0,05 моля бромиды Ia в 30 мл воды перемешивают 1,5 часа с 16 г Ag<sub>2</sub>O, отфильтровывают под N<sub>2</sub>, сушат осадок в вакууме (30°) и разлагают 20 мин. при 150°/3—4 мм, собирая IIa при -78°. При нагревании эфирного р-ра IIa получают VI, т. размягч. 120—125°. Аналогично (вводят в приемник молярное кол-во J<sub>2</sub> в эфире) получают р-р 2,5-бис-(диметиламинометил)-фурана, насыщают при охлаждении (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N и через 2 часа получают V, т. пл. 229—234° (разл.; из абс. сп.). Дистиллят после пиролиза 0,142 моля Ia собирают в приемник с 0,2 г гидрохинона в 40 мл абс. спирта, кипятят 2 часа, осадок отфильтровывают, экстрагируют в аппарате Сокслета гексаном и получают VII, выход 72%, т. пл. 189—190° (из эф.), и нерастворимый в гексане VI, выход 0,54 г, 0,1 моля VII гидрируют над 10 г Ва/SiCrO<sub>2</sub> (250°, 4 часа, 200 ат H<sub>2</sub>) в 75 мл диоксана, удаляют р-ритель в вакууме, добавляют к остатку 30 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и несколько капель конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают при ~100° 3 часа, выделают р-р в воду, экстрагируют эфиром и получают смесь ацетатов, выход 9,6 г, т. кип. 75—120°/0,3—0,5 мм. Пиролизом 9,6 г смеси ацетатов (500°, 1 час) в токе N<sub>2</sub> получают смесь циклоолефинов, выход 3,35 г, т. кип. 99—111°/10 мм. 2,47 г смеси циклоолефинов в 100 мл 90%-ного спирта гидрируют над 100 мг PtO<sub>2</sub> при 47 ат H<sub>2</sub> и перегонкой выделяют VIII, выход 2,15 г, т. кип. 104—109°/9 мм, т. пл. 61,5—62,5° (из CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Аналогично из 0,05 моля VII в 200 мл вод. CH<sub>3</sub>COOH (20 ат H<sub>2</sub>, 1 час) получают IX, выход 4,6 г, т. пл. 147—149° (из сп.). К р-ру 0,01 моля VII и 4,6 г CH<sub>3</sub>COOK в 50 мл CH<sub>3</sub>OH при -5° добавляют по каплям за 15 мин. р-р 3,6 г Br<sub>2</sub> в 25 мл CH<sub>3</sub>OH, осадок отфильтровывают, перемешивают с 50 мл теплой воды и отделивают X, выход 85%, т. пл. 159—160° (из CH<sub>3</sub>CO-CH<sub>3</sub>). 0,061 моля X над 5 г скелетного Ni в 100 мл сухого диоксана гидрируют 2 часа при 136 ат H<sub>2</sub> и -20° и получают XI, выход 18 г, т. пл. 132—135° (из CH<sub>3</sub>OH). Смесь 0,406 моля 2-этилфурана, 0,55 моля параформальдегида, 0,55 моля (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl и 200 мл спирта кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, к остатку добавляют 24 г NaOH в 100 мл воды, экстрагируют

эфиром и получают 5-этил-2-фурурилдиметиламина, выход 74%, т. кип. 84—84,5°/25 мм,  $n_D^{25}$  1,4611; йодид 16, т. пл. 102—103° (из CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-сп.). Аналогично Ia, из 0,1 моля йодида 16 получен 16, который разлагают при 50—100°/150—3 мм, полученный 16 нагревают до 100° и экстракцией абс. спиртом получают димер 16, т. возг. 100°/0,1 мм, т. пл. 146—148° (из абс. сп.), и нерастворимый полимер, т. размягч. ~70°. Аналогично получены 5-бензил-2-фурурилдиметиламин, выход 61,5%, т. кип. 115—117°/1,5 мм, 121°/2,1 мм,  $n_D^{25}$  1,5298, йодид 16, т. пл. 140—141° (из абс. сп.), полимер в-ва (IIa), выход 70%, т. размягч. ~75°, и димер IIa, выход 6%, т. пл. 182—186° (из абс. сп.). К смеси 250 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N и 1 моля CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> добавляют за ~10 мин. 185 г 40—45%-ного водн. ClCH<sub>2</sub>COH, перемешивают 4 часа (т-ра 50°) и через ~16 час. перегонкой выделяют этиловый эфир 2-метилфуранкарбонвой-3 к-ты (XVIII), выход 63%, т. кип. 81—84°/18 мм,  $n_D^{25}$  1,4620. Сухой HCl-газ пропускают в смесь 0,288 моля XVIII, 0,3 моля параформальдегида и 150 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при ~20°, через 45 мин. выливают в воду и получают этиловый эфир 5-хлорметил-2-метилфуранкарбонвой-3 к-ты (XIX), выход 29%, т. кип. 105—108°/1,2—1,3 мм, т. пл. 38—39,5°; тиурониевая соль, т. пл. 168—170°. Из XIX насыщением эфирного р-ра (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (16 час.) синтезируют IV, выход 83%, т. пл. 160—165° (из CH<sub>3</sub>CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). 0,0368 моля IV в 40 мл CH<sub>3</sub>OH обрабатывают эквивалентным кол-вом 3,32 г. KOH в CH<sub>3</sub>OH, отфильтровывают KCl, упаривают р-ритель (<20°), нагревают остаток 0,5 часа при 140°/3 мм и получают соответствующий бетанин, выход 6 г, т. пл. 160—200°. К кипящему р-ру 0,132 моля LiAlH<sub>4</sub> в 200 мл безводн. эфира добавляют за 1,5 часа 0,2 моля XVIII в 200 мл эфира, перемешивают 1 час, добавляют 10 мл CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и 180 мл 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перегонкой получают 2-метил-3-оксиметилфуран (XX), выход 83%, т. кип. 70°/7 мм,  $n_D^{25}$  1,4840. К 0,268 моля XX и 0,33 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N в 75 мл сухого эфира при 15° прибавляют по каплям р-р 0,294 моля SOCl<sub>2</sub> в 30 мл гексана, выдерживают 1 час, добавляют воду и из органич. слоя получают 2-метил-3-хлорметилфуран, выход 48,5%, т. кип. 57—59°/16 мм,  $n_D^{25}$  1,4850, переведенный действием (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N в сухом эфире в хлорид III, выход 69%, т. пл. 141—143°. Обычной обработкой хлорида III получают III, которую кипятят в толуоле 1 час и выделяют соответствующий димер, выход 53%, т. возг. 100°/3 мм, т. пл. 54—55° (из CH<sub>3</sub>OH), и следы полимера, т. размягч. ~70°. Аналогично из 5-метил-2-тиенилхлорида получен хлорид Ig, выход 82%, т. пл. 225—226° (разл.), и пиролизом Ig (10 мин., 150°/3 мм) получен XII, т. размягч. 140°. Нагреванием водн. р-ра 0,141 моля Ig в 400 мл толуола с одновременной отгонкой воды в присутствии 0,2 г фенотиазина получают XIII, выход 19%, т. пл. 194,5—196° (из эф.). Восстановлением (25—35°, 2,5 часа) 0,5 моля 3-метил-2-тенальдегида с помощью 0,188 моля NaBH<sub>4</sub> в 150 мл CH<sub>3</sub>OH синтезируют 3-метил-2-оксиметилтиофен (XXI), выход 51,5%, т. кип. 103—104°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,5558. Обычным способом из XXI получен 3-метил-2-тиенилхлорид, выход 79%, т. кип. 80—83°/12—13 мм, и хлорид XIV, выход 92,5%, т. пл. 167—169° (разл.; из CH<sub>3</sub>CN). Разложением XIV (150°/3—6 мм) получают только полимер, т. размягч. ~70°. Из *n*-метилбензилбромида получают бромид XV, выход 94%, т. пл. 198—200° (разл.), который с водн. Ag<sub>2</sub>O в толуоле с одновременной отгонкой воды дает XVI, выход 55%, и XVII, выход 17%, т. пл. 285—287° (из лед. CH<sub>3</sub>COOH). Приведены данные ИК-, УФ-спектров и спектра ядерного магнитного резонанса VII, ИК-спектров IX—XI, XIII и димера IIb.

С. Суминов  
5Ж158. О дегидратации 2,3,5-триметил-3-оксифуранидина. Юрьев Ю. К., Розанцев Э. Г. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем. механ., астроф., физ., химия», 1959, № 6, 171—179. При дегидратации 2,3,5-триметил-3-оксифуранидина (I) посредством *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (II)



получены 2,3,5-триметил- $\Delta^2$ -дигидрофуран (III), 2,3,5-триметил- $\Delta^2$ -дигидрофуран (IV) и 2,5-диметил-3-метил-дифуранидин (V). Установлено, что V способен изомеризоваться в III. Строение IV и III подтверждено озонированием, которое приводит соответственно к  $\alpha$ -пропоксид-(1'-метил-2'-он)-пропионовой к-те (VI) или к  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$  (VII). Из 2,5-диметилфуранидона-3 (см. РЖХим, 1959, № 7, 23366) получают I, выход 90%, т. кип. 174–175°/767 мм,  $n_D^{20}$  1,4421,  $d_4^{20}$  0,9712. 10 г I и 0,5 г II кипятят ~1 час, перегоняют и получают смесь III и V (A), выход 67%, т. кип. 110–120°/767 мм. 10 г смеси A обрабатывают на холоду 10 мл насыщ. р-ра 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl и отделяют III в виде 2,4-динитрофенилгидразона 4-метил-2-оксигексанона-5, выход 96%, фильтрат высушивают и получают смесь IV и V, выход 90%. 100 г смеси разгоняют на колонке (76 теоретич. тарелок) и получают (приведены в-во, выход в г, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$ ): первая фракция, 5, ~110–111,8/746, 1,4244; III, 14, 118,3–118,6°/746, 1,4390,  $d_4^{20}$  0,8810; IV, 40, 111,8–112,5/745, 1,4255,  $d_4^{20}$  0,8484; смесь III и V, 21, 112,5–118,3/746, 1,4303. Через р-р 3 г IV в 60 мл  $\text{CHCl}_3$  пропускают 6 час. при 0° 1%-ный  $\text{O}_3$  в  $\text{O}_2$ , отгоняют  $\text{CHCl}_3$ , разлагают озонид 20 мл воды, нейтрализуют  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , извлекают эфиром и получают VI, выход 81%. 0,5 г VI обрабатывают KJO обычным способом и получают  $\text{CH}_3$ , выход 91%, т. возг. 118–119°. Аналогично озонируют 6 г III в 80 мл  $\text{CHCl}_3$  (–10°, 8 час.), дистилят дважды кипятят с 0,1 г II, перегоняют и получают VII, выход 61%, т. кип. 120–125°/745 мм,  $n_D^{20}$  1,4352,  $d_4^{20}$  0,8619. К р-ру 15 г KOH и 12,5 г  $\text{Br}_2$  в 125 мл воды прибавляют при 0° 2 г VII, через 2 часа подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , извлекают эфиром и получают *транс*-критоновую к-ту, выход 38%, т. пл. 67–69°. Смесь III и V освобождают от III, как описано выше, перегоняют и получают IV, выход 3,9 г, промежуточную фракцию, выход 10,0 г, и III, выход 1,4 г. Приведены спектры комб. расщ., ИК- и УФ-спектры полученных соединений. Л. Виноград 5Ж159. Синтез некоторых сульфониевых аналогов меперидина и анагетиков класса метадона. Hoffmann Corris M., Weiss Martin J. Synthesis of certain sulfonium analogs of meperidine and of the methadone class of analgesics. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 4, 653–656 (англ.).—Осуществлен синтез аналогов меперидина и метадона—1-метил-(Ia) и 1-этил-4-карбэтоксид-4-фенилгексагидротиапирилия (Ib), диметил-(3,3-дифенил-4-оксогексил)-(IIa), (3,3-дифенил-4-оксогексил)-этилметил-(IIb) и 4-ацетоксид-3,3-дифенилгексил-диметилсульфония (III), однако, не показавших значительной анагетич. активности. 4-циано-4-фенилтетрагидропиран (IV), полученный из фенилацетонитрила (V) конденсацией с  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$  (VI) или из 1,5-дихлор-3-циано-3-фенилпентана (VII), переведен в 4-карбэтоксид-4-фенилтетрагидропиран (VIII), лучше через соответствующую к-ту (IX) и метилированием VIII получен Ia. В-во VIII можно также синтезировать с худшим выходом р-цией этилфенилацетата с VI. Конденсация дифенилацетонитрила (X) с  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  (XI) приводит к образованию 2,2-дифенил-4-метилтионобутиронитрила (XII), из которого р-цией Гриньяра синтезирован 4,4-дифенил-6-метилтиогексанон-3 (XIII), алкилирование которого дает Na и IIb. Восстановлением XIII до спирта (XIV) с последующим ацилированием и метилированием полученного 4,4-дифенил-6-метилтиогексид-3-ацетата (XV) синтезирован III. К р-ру 25,3 г VII (т. пл. 51–52°) в 125 мл спирта добавляют 25,2 г  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 75 мл воды, кипятят 27 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром и перегонкой выделяют IV, выход 37%, т. кип. 137–142°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5729. Нагревают (160°, 7 час.) увлажненную смесь 20,3 г IV, 30 г 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 46 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 5,36 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и, аналогично IV, получают VIII, выход 22%. В р-р  $\text{NaNH}_2$  (из 16,6 г Na в 500 мл жидкого  $\text{NH}_3$ ) вводят 59 г этилфенилацетата в 400 мл сухого эфира, а

затем 30 мл VI нагревают (~100°, 1 час), добавляют 200 мл толуола, кипятят еще 1,5 часа и выделяют VIII, выход 29%, т. кип. 160–162°/1 мм, и следы фенилацетамиды, т. пл. 155,5–156,5°. Р-р 5,5 г IX в 35 мл спирта, насыщенного HCl, нагревают (~100°, 14 час.) и выделенный VIII метилируют 45 мл  $\text{CH}_3\text{J}$  (20°, 24 часа), получают Ia, выход 36%, т. пл. 139–140° (разл.). Аналогично, но в ацетоне, синтезируют Ib, т. пл. 117,5–118°. К 100 г  $\text{NaNH}_2$  в 1000 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют (1 час, 20°) 386,5 г X в 1530 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перемешивают при 40° 1 час, прибавляют по каплям (32–34°, 2,5 часа) 221 г XI, выдерживают при 50–70° 15 час. и выделяют XII, выход 42%, т. кип. 182–185°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5861. К р-ру  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 36 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и 8 г Mg) в 160 мл эфира добавляют 53,5 г XII в 120 мл толуола, нагревают (102–110°, 4,5 часа) и через ~16 час. разлагают 100 мл разб. HCl (100°, 2 часа), получают XIII, выход 67%, т. кип. 165–178°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5823. 5,8 г XIII с 20 мл  $\text{CH}_3\text{J}$  выдерживают (20°, 4 часа) и отделяют Na, выход 5,3 г, т. пл. 125,5° (разл.). Аналогично (20°, несколько дней) из 25,3 г XIII и 46,8 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  в 75 мл ацетона синтезируют IIb, выход 5,4 г, т. пл. 118,5–119°. К кипящему р-ру 4,6 г  $\text{LiAlH}_4$  в 200 мл эфира ( $\text{Na}$ ) добавляют 119,3 г XIII в 200 мл эфира, нагревают 2,5 часа и перегонкой выделяют XIV, выход 64,5%, т. кип. 182–184°/1–2 мм, т. пл. 70–71,5° (из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -петр. эф.). 90 г XIV в 400 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  обрабатывают при 10–12° 27 г  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и через 5 час. получают XV, выход 59%, т. кип. 180–188°/1 мм. Действием  $\text{CH}_3\text{J}$  на XV аналогично IIa синтезируют III, выход 38%, т. пл. 121,5–122,5° (из сп.). С. Суминин

5Ж160. 3-окситиапирон и его отношение к трополону. Horák V., Kucharczyk N. 3-Hydroxy-4-thiapyrone and its relationship to tropolone. «Chemistry and Industry», 1960, № 24, 694 (англ.).—Из 3-карбокси-1,4-тиапирона через соответствующий амин получают 3-окситиапирон (I), т. пл. 87°, который с эфирным р-ром  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  переведен в метиловый эфир, т. пл. 82°. На основании хим. свойств и квантомеханич. расчетов показано, что I можно рассматривать как винный трополон. Приведены данные по ИК-спектру I.

С. Суминин  
5Ж161. Присоединение кетенов к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным эфирам. Hurd Charles D., Kimbrough R. D. Jr. The addition of ketenes to  $\alpha,\beta$ -unsaturated ethers. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1373–1376 (англ.).—Дифенилкетен (I) легко присоединяется к этилвиниловому эфиру (II), дигидропирану (III) и дивиниловому эфиру (IV), образуя соответственно 2,2-дифенил-3-этоксидциклобутанон (V), 8,8-дифенил-2-оксо-бицикло-[4,0,2]-октан-7-он (VI) и 3,3'-оксид-бис-(2,2-дифенилциклобутанон) (VII). Структура V подтверждена гидролизом до 3-этоксид-4,4-дифенилмасляной (VIII) и 4,4-дифенил-3-бутиновой (IX) к-ты. Предложен механизм гидролиза. В-ва VIII и IX независимо синтезированы из 2,2-дифенил-1-этоксидэтилхлорида и кетена (X) и конденсацией дифенилацетальдегида (XI) с  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  соответственно. X присоединяется к III, образуя 2-оксидбицикло-[4,0,2]-октан-7-он (XII). Окисление XII  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к  $\gamma$ -лактону 2-(3-оксидтетрагидропиран)-уксусной к-ты (XIII), который получают также из 3-ацетоксидтетрагидропиранил-2-хлорида (XIV) и X. Смесь 2 г I и 3 г II перемешивают в течение 16 час. и вымораживанием (–80°) получают V, выход 67%, т. пл. 67–69° (из пентана). Смесь 50 мл 5%-ного KOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1 г V выдерживают при 20° 2 дня, разбавляют водой, подкисляют HCl-к-той и дробной кристаллизацией выделяют VIII, выход 45%, т. пл. 144–147° (из водн. сп.) и IX, выход 10%, т. пл. 117–118° (из водн. сп.). Мезо-гидробензоин (из 50 г бензила) добавляют к 700 мл 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят 1 час, перегоняют с паром, дистилят экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  и получают XI, выход 32% (считая на бензил), т. кип. 100–105°/0,1 мм. Через 0,04 моля XI в 20 мл

237(51).  
абс. спир.  
при 0° и  
чистого I  
6 час. (–  
 $\text{C}_6\text{H}_5$  и по  
~16 час.  
(из водн.)  
выдержив.  
выход 88  
гично (в  
VII, вых.  
В р-р 1 м  
гидрохин  
нагреваю  
ляют XII  
нитрофен  
KOH и 8,  
добавляю  
жидкой I  
конц. HCl  
ром полу  
( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O  
(РЖХим,  
р-ра HCl  
гонкой вы  
В р-р 7 г  
0,8 моля  
43%.  
5Ж162.  
мида. В с  
g ад. Th  
Dissert.  
рез. русс  
между ст  
ратацией  
( $\beta$ -оксиди  
6-тетраг  
тетрагидро  
даст III.  
щее N-ме  
к образоз  
и III ме  
щим дей  
творит  
ют до 12  
держива  
добавляю  
чают I, б  
I вносят  
между ст  
~100° и  
168° (из  
тат, т. пл.  
конц.  $\text{H}_2$   
22° (из  
0,2 г NaC  
бавляют  
60–70°,  
IV, вых  
III в 10  
2 мл водн  
по охлаж  
воды). П  
Предьст  
5Ж163.  
венных  
Synthese  
Verh  
1067 (не  
1958, №  
2-оксиди  
ная ряд  
в 4-ОН,

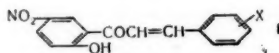
добавляют  
ляют VIII  
бензальде-  
м спирта,  
) и выде-  
(часа), по-  
т.). Анало-  
147,5—148,  
1 час, 20°  
авают при  
2,5 часа)  
выделяют  
20° 1,580;  
в 160 мл  
а, нагрет-  
разлагают  
III, выход  
8 г XIII с  
еляют Па  
о (20°, на-  
75 мл аце-  
18,5—19,  
а (N<sub>2</sub>) де-  
ют 2,5 ч.  
%, т. кип.  
птр. эф.)  
авают при  
т. кип. 140,  
N<sub>2</sub> на XV  
%, т. пл.  
С. Суминов  
е к тропо-  
hydroxy-1,4-  
Chemistry  
-карбон-  
получе-  
эфирны  
т. пл. 82°  
т. расче-  
к винил-  
ру I.  
С. Суминов  
енасщен-  
ugh R. D.  
ted ether.  
1373—1376  
единяется  
ну (III) и  
твенно 2,2-  
ил-2-окси-  
ис-(2,2-ди-  
тверждае-  
й (VIII) и  
кен метил-  
синтеза  
кетона  
а (XI) и  
ется к III.  
) Окси-  
оксиде-  
получат  
рида (XIV)  
в томе N<sub>2</sub>  
т. V, выход  
л 5%-ного  
20° 2 дня  
и дробной  
%, т. пл.  
пл. 147—  
50 г бен-  
к, кипятят  
трагируют  
а бензил-  
I в 20 мл

абс. спирта пропускают безводн. HCl-газ (привес 1,6 г при 0°) и смесь вносят в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; к половине полученного р-ра добавляют 1 г безводн. ZnCl<sub>2</sub> при ~0° 6 час. (~0,1 моля в 1 час) пропускают X, отгоняют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и после гидролиза (100 мл 5%-ного KOH в CH<sub>3</sub>OH, ~16 час.) получают VIII, выход 26%, т. пл. 150—151° (из водн. сп.). Р-р 4,0 г I и 2,0 г III в 20 мл гексана выдерживают при 20—25° в неделю и отделяют VI, выход 88%, т. пл. 154—155° (из CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Аналогично (в атмосфере N<sub>2</sub>) из 2,0 г I и 0,7 г IV получают VII, выход 75%, т. пл. 162—164° (из CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). В р-р I моля III в равном объеме C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> с добавкой гидрохинона при -80° пропускают 1 моль X (1,5 часа), нагревают в бомбе 2 часа при 100° и перегонкой выделяют XII, выход 12%, т. кип. 50—55°/0,5 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118—119° (из сп.). Р-р 1 г KOH и 8,5 мл 15%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 50 мл CH<sub>3</sub>OH при -10° добавляют по каплям к 2 г XII в 50 мл CH<sub>3</sub>OH, выдерживают при 0° 0,5 часа и при 25° 12 час., подкисляют конц. HCl-кой и после упаривания и экстракции эфиром получают XIII, выход 40%, т. пл. 77—79° [из изо-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]. К 10 г диацетата тетрагидропиран-2,3-диола (РЖХим, 1956, № 6, 16058) добавляют 15 г 15%-ного р-ра HCl-газа в сухом эфире при 0° и через 3 дня перегонкой выделяют XIV, выход 77%, т. кип. 51—54°/0,2 мм. В р-р 7 г XIV и 1 г ZnCl<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> пропускают 0,8 моля X за 4 часа при 0° и получают XIII, выход 43%.

С. Суминов  
5Ж162. Продукты гидратации диаллилгомофталимида. Bobrański Bogusław, Wojtowski Ryszard. The hydration products of diallyl-homophthalimide. «Dissert. pharmac. PAN», 1960, 12, № 1, 19—27 (англ.; рец. русск., польск.).—С целью изучения зависимости между строением в-ва и фармакологич. свойствами гидратации диаллилгомофталимида (I) получены аллил-(β-оксипропил)-гомофталимид (II) и 2,6-диметил-2,3,5,6-тетрагидропиран-(4-спиро-4')-1', 3'-дикето-1',2',3',4'-тетрагидрооксхинолин (III). В условиях гидратации II дает III. Метилированием III получено соответствующее N-метилпроизводное (IV). Окисление III приводит к образованию фталонидамида (V). Установлено, что II и III менее токсичны, чем I; III обладает успокаивающим действием. 16,1 г гомотфталимида и 11,5 г KOH растворяют в 150 мл кипящего 85%-ного спирта, охлаждают до 12°, добавляют порциями 25 г CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Br, выдерживают 1 час, смесь нагревают 45 мин. при ~100°, добавляют 50 мл горячей воды и по охлаждению получают I, выход 13 г, т. пл. 143—144° (из водн. сп.). 10 г I вносят в 30 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживают 1 час, выливают в 100 мл воды при ~0°, нагревают 2 часа при ~100° и по охлаждению получают II, выход 8 г, т. пл. 168° (из толуола); Na-соль, т. пл. 220° (из абс. сп.); ацетат, т. пл. 136° (из CCl<sub>4</sub>). Аналогично из 10 г I в 60 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90 час.) получен III, выход 6,5 г, т. пл. 22° (из сп.). К р-ру 1 г III в 25 мл спирта прибавляют 0,2 г NaOH, смесь нагревают до образования р-ра, прибавляют 3 г CH<sub>3</sub>I (т-ра 60°), нагревают 1,5 часа при 60—70°, разбавляют водой по охлаждению получают IV, выход 0,8 г, т. пл. 134° (из водн. сп.). К р-ру 0,5 г III в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH прибавляют р-р 2 г CrO<sub>3</sub> в 2 мл воды, смесь нагревают 2 часа, разбавляют водой и по охлаждению получают V, выход 0,2 г, т. пл. 220° (из водн. сп.). Приведены и обсуждаются ИК-спектры I—III. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 2Ж159.

Р. Журин  
5Ж163. Синтез 5'-нитро-2'-оксисалконов и родственных соединений. Christian C. M., Amin G. C. Synthese von 5'-Nitro-2'-hydroxyalkonen und verwandten Verbindungen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 5, 1064—1067 (нем.).—В продолжение работ авторов (РЖХим, 1958, № 4, 14304; 1960, № 9, 34799), исходя из 5-нитро-2-оксипропанола конденсацией с ArCHO синтезировали ряд халконов (Ia—e; здесь и далее а 2-ОН, б 3-ОН, в 4-ОН, г 2-ОСН<sub>3</sub>, д 3-ОСН<sub>3</sub>, 4-ОСН<sub>3</sub>), ко-

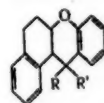
торые обработкой разб. спирт. р-ром HCl, SeO<sub>2</sub> в изо-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH и щел. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> переведены в соответствующие 6-нитрофлавононы (II), -флавоны (III) и -флавонолы (IV). Приведены в-во, т. пл. в °C: Ia, 196 (из этилацетата-CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-Ia, 141 (из сп.); бензоил-Ia, 153 (из сп.); Ib, 199 (из этилацетата-CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-Ib, 122 (из хлф.-ацетона); бензоил-Ib, 146 (из сп.); Ic, 188 (из бзл.); ацетил-Ic, 139 (из сп.); бензоил-Ic, 178 (из сп.); Id, 155 (из этилацетата-CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-Id, 124



(из сп.-CH<sub>3</sub>COOH); бензоил-Ig, 145 (из сп.); Id, 177 (из этилацетата-CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-Id, 161 (из бзл.-птр. эф.); бензоил-Id, 155 (из сп.); Ie, 174 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-Ie, 144 (из сп.); бензоил-Ie, 162 (из сп.); Ia, 174 (из сп.); б, 170 (из сп.); в, 154 (из сп.); г, 132 (из сп.); д, 171 (из сп.); е, 140 (из сп.); IIIa, 222 (из CH<sub>3</sub>COOH); б, 206 (из бзл.-птр. эф.); в, 219 (из CH<sub>3</sub>COOH); г, 216 (из сп.); д, 235 (из CH<sub>3</sub>COOH); е, 204 (из сп.); IVa, 232 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVa, 188 (из сп.); б, 248 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVб, 223 (из сп.); в, 245 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVв, 228 (из сп.); г, 242 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVг, 196 (из сп.); д, 212 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVд, 183 (из сп.); е, 236 (из CH<sub>3</sub>COOH); ацетил-IVе, 185 (из сп.).

С. Суминов  
5Ж164. 5a,11a-дегидрохромено-[3,4-b]-хромен, коричневое соединение ротеиноидов. Dann Otto, Volz Gerda. 5a,11a-Dihydro-chromeno-[3,4-b]-chromon, die Stammverbindungen der Rotenoiden, «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 631, № 1—3, 111—116 (нем.).—При каталитич. гидрировании под давлением хромено-[3,4-b]-хромена (I) получена смесь по крайней мере двух рацематов 5a,11a-дигидро-5-оксихромено-[3,4-b]-хромена (II), высокоплавкий рацемат II а при ацетилировании переходит в (III); низкоплавкая форма, не выделяемая в чистом виде, обнаруживается в II яркой та-

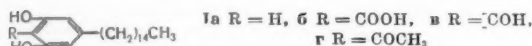
II R = R' = OH; III R = OCOCH<sub>3</sub>, R' = H;  
IV R + R' = O; VI R + R' = NOH;  
VII R = R' = H



лохромной р-цией и быстрой окисляемостью CrO<sub>3</sub> до (IV) (по изменениям ИК-спектра). Однако на основании полученных данных им нельзя приписать какой-либо определенной конфигурации. При дегидратации II при помощи n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H синтезирован 5a,11a-дигидро-5,5a-хромено-[3,4-b]-хромен (V), который при действии NH<sub>2</sub>OH·HCl дает (VI); обработка II J<sub>2</sub> приводит к исходному I. При окислении неочищ. II получен IV, предположительно транс-конфигурации, который восстановлением в присутствии Pt/CH<sub>3</sub>COOH переведен в (VII). Р-р 1,5 г I в 60 мл HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> гидрируют (давление H<sub>2</sub> 200 ат, 40°, 6 час.) в присутствии 1 г PdO, выливают в 0,8 л воды и перекристаллизацией из изо-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH выделяют IIa, выход 1,1 г, т. пл. 238—239°. 0,6 г II ацетилируют при кипячении (3 часа) с 1,5 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, выливают в 100 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и получают III, т. пл. 147—147,5° (из CH<sub>3</sub>OH). К р-ру 1,7 г неочищ. II в 30 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют 0,15 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, кипятят 2 часа, упаривают, остаток выдерживают (100°, 3 часа) с 3 г ятарного ангидрида (VIII) в 30 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N в атмосфере N<sub>2</sub>, выливают в 400 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и экстрагируют V, выход 0,7 г, т. пл. 99—104° (из CH<sub>3</sub>OH); после хроматографирования на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> получают 0,5 г в-ва с т. пл. 104—106°. 3 г I в 60 мл HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> гидрируют (40°, 2 часа, 250 ат) с 2 г Pd(OH)<sub>2</sub>/BaSO<sub>4</sub>, отфильтровывают катализатор и обработкой, как указано для II, получают 3 г продукта гидрирования (ИК-спектр

содержит только ОН-линии), который растворяют в 30 мл сухого  $C_6H_5N$  и добавляют к комплексу  $CrO_2 \cdot C_6H_5N$  (из 3 г  $CrO_3$  и 30 мл  $C_6H_5N$ ), обрабатывают 0,8 г 2 н.  $H_2SO_4$ , экстрагируют  $CHCl_3$ , выделяют 2 г в-ва, т. пл. 160–190°, и после очистки нагреванием с 4 г VIII в 40 мл  $C_6H_5N$ , аналогично V, получают IV, выход 1,05 г, т. пл. 165–166,5° (из  $CH_3OH$ -сп.). Т-ра плавления изменяется, вероятно, за счет эпимеризации после кипячения 3 часа в ацетоне с  $K_2CO_3$  в атмосфере  $N_2$  или с 0,016%-ным КОН (16 час.). К горячему р-ру 0,5 г V и 1,9 г  $CH_3COOK$  в 30 мл абс. спирта добавляют 0,65 г  $I_2$  в 5 мл абс. спирта, кипятят дополнительно 0,5 часа и получают I, выход 0,2 г, т. пл. 130–133°. Смесь 0,8 г V, 0,8 г  $NH_4OH \cdot HCl$  и 0,8 г безводн.  $CH_3COONa$  в 12 мл абс. спирта кипятят 5 час. с 15 каплями  $CH_3COOH$  в атмосфере  $N_2$ , выливают в 150 мл воды и отделяют VI, выход 0,65 г, т. пл. 232,5–233,5° (из  $CH_3COOH$ ). В р-р 0,8 г V и 0,1 г  $PtO_2$  в 50 мл  $CH_3COOH$  пропускают при встряхивании 200 мл  $H_2$ , выливают в 0,4 л воды, экстрагируют эфиром 1,5 г VIII, которые обрабатывают, как описано выше, и получают VII, т. пл. 147–150° (из  $CH_3OH$ ). Приведены данные по УФ-спектрам I, III–V и ИК-спектру IV. С. Суминов

**5Ж165. Замещение в 5-н-пентадецилрезорцине.** Parkhi Sindhu, Sethna. Substitution in 5-n-pentadecylresorcinol. «J. Indian Chem. Soc.», 1960, 37, № 3, 159–162 (англ.). Синтезирован ряд производных 5-н-пентадецилрезорцина (Ia–r). Р-ции Кольбе, Габбермана и Фриделя–Крафтса с Ia протекают по положению 2, приводя к образованию Iб–г соответственно. Это доказываются метилированием и окислением Iб–г, при которых выделена 2,6-диметокси-4-н-пентадецилбензойная к-та (II), получаемая и метилированием Iб. При ацетилировании Iг получен 2,4-диацетил (III), об-

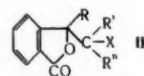


разующийся также при фрисовской перегруннировке диацетата Ia (IV). В сравнимых условиях Ia и Iб при конденсации с  $CH_3COCH_2COOC_2H_5$  (V) дают соответственно 5-окси-4-метил-7-н-пентадецилкумарин (VI) и 7-окси-4-метил-5-н-пентадецил-8-карбоновую к-ту (VII), декарбоксилирование которой приводит к 7-окси-4-метил-5-пентадецилкумарину (VIII). Из Iв с V по Перкинсу получены 5-окси-7-н-пентадецил-3-ацетилкумарин (IX) и 5-окси-7-н-пентадецилкумарин (X). В-во X было также синтезировано р-цией Ia с яблочной к-той (XI). Смесь 2 г Ia, 2 г V и 8 мл конц.  $H_2SO_4$  (или 8 г  $P_2O_5$ ) выдерживают (20°, ~16 час.), выливают на лед и отделяют VI, выход 1,3 г, т. пл. 142–143° (из сп.); ацетат, т. пл. 89–91° (из сп.); метиловый эфир (MЭ) [получен кипячением с  $(CH_3)_2SO_4$  и безводн.  $K_2CO_3$  в  $CH_3COCH_3$ ], т. пл. 85–86° (из сп.). Смесь 10 г Ia и 20 г  $KHCO_3$  в 20 г безводн. глицерина нагревают (115–120°, 5 час.) в токе  $CO_2$  и подкислением выделяют Iб, выход 6 г, т. пл. 136–138° (из водн. сп.). Кипячением в течение 15 час. 0,5 г Iб, 1 г  $(CH_3)_2SO_4$  и 1,52 г  $K_2CO_3$  в  $CH_3COCH_3$  получен MЭ II, т. пл. 42–43° (из сп.), а омылением последнего 10%-ным КОН в спирте получают II, т. пл. 88–89° (из сп.). Смесь 1 г Iб, 1 г V и 4 мл  $H_2SO_4$  выдерживают при 20° ~16 час., нагревают при 60–70° 4 часа, выливают на лед и получают VII, т. пл. 180° (из сп.). Декарбоксилированием VII в хлороформе (180°, 15 мин.) в присутствии порошка Si получают VIII, т. пл. 127–128° (из сп.). Сухой  $HCl$ -газ пропускают в течение 5 час. при охлаждении через 10 г Ia и 20 г  $Zn(CN)_2$  в 100 мл безводн. эфира, через ~16 час. отгоняют р-ритель, а остаток кипятят с водой ~1 час и отделяют Iв, выход 4 г, т. пл. 95–96° (из сп.); ди-MЭ, т. пл. 66° (из водн. сп.). При кипячении в течение 2 час. 0,22 г ди-MЭ Iв, 0,5 г  $K_2CO_3$  и 0,5 г  $KMnO_4$  в водн. р-ре получают II. Смесь 0,5 г Ia, 0,7 г V и нескольких капель пиперидина выдерживают

~16 час., разбавляют  $HCl$  (к-той) и выделяют IX, выход 0,3 г, т. пл. 150–152° (из сп.). Смесь 3,2 г Ia и 1,33 г XI в 6,4 мл конц.  $H_2SO_4$  нагревают (70–80° 3 часа), выливают на лед и получают X, т. пл. 125–127° (из сп.). Из 0,5 г Iв, 2 г  $CH_3COONa$  и 5 мл  $(CH_3CO)_2O$  (180°, 8 час.) получен X. К 0,05 моля Ia в 60 мл  $C_6H_5NO_2$  добавляют 0,1 моля безводн.  $AlCl_3$  в 20 мл  $C_6H_5NO_2$ , затем 0,05 моля  $CH_3COCl$ , выдерживают при 20° 45 час., обрабатывают как обычно и получают Iа, выход 4 г, т. пл. 74–76° (из  $CH_3COOH$ ); ди-MЭ, т. пл. 260°/10 мм. Р-цией 0,025 моля Ia и 0,05 моля  $(CH_3CO)_2O$  в 20 мл  $C_6H_5NO_2$  с 0,075 моля безводн.  $AlCl_3$  (20° ~16 час.) получен III, выход 1,5 г, т. пл. 60–62° (из  $CH_3COOH$ ). Аналогично (~100°, 6 час.) синтезируют III из Iг. 2 г IV в  $C_6H_5NO_2$  выдерживают при 20° 20 час. с 1,33 г  $AlCl_3$  и также получают III.

**5Ж166. О новом синтезе 4-оксиккумарина.** RePa lo da, Sandri Edda. Über eine neue Synthese des 4-Hydroxy-cumarine. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 5, 1086–1088 (нем.). Карбоксилирование о-оксиарилацетонитонов (I) по р-ции Кольбе–Шмидта протекает в строго определенных условиях (давление  $CO_2$  не < 20 ат, 130–170°, 3 часа) по α-метиленовой группе, приводя через промежуточное образование о-оксарилацетонитонов к-ты к замещ. 4-оксиккумарина (II). Наличие в ароматич. кольце I заместителей 1-го рода способствует р-ции. 3-нитро- и 3-циан-2-оксипропиофеноны реагируют в описанных условиях. 15 г 2-оксипропиофенона и 50 г сухого  $K_2CO_3$  помещают в автоклав, вакуируют, наполняют  $CO_2$  до давления в 20 ат, нагревают (130°, 3 часа) и обычной обработкой выделяют 8 г 3-метил-4-оксиккумарина, т. пл. 229–230° (из водн. сп.). Аналогично, используя 3-кратное количество  $K_2CO_3$  по отношению к I и давление  $CO_2$  в 40 ат (4 часа), при 150° (метод А) и 170° (метод Б) синтезируют следующие II (указаны исходный I, метод получения, I, выход в %, т. пл. в °C): 2-оксинафтофенон, А, 4-оксиккумарин, 31, 207–209; 2-оксибутирофенон, Б, 3-атил-4-оксиккумарин, 59, 153–155; 2-оксивалерофенон, А, 3-пропил-4-оксиккумарин, 40, 139–140; 2-оксифенилэтилкетон, Б, 3-фенил-4-оксиккумарин, 48, 232–233; 2-оксис-4-метоксинафтофенон, Б, 7-метоксис-4-оксиккумарин, 51, 256–257; 2-оксис-4-метоксипропиофенон, Б, 3,6-диметил-4-оксиккумарин, 52, 252–254; 1-ацетил-β-нафтол, А, 5,6-бензо-4-оксиккумарин, 23, 275–276; 1-пропионил-β-нафтол, А, 3-метил-5,6-бензо-4-оксиккумарин, 63, 190–192; 2-ацетил-α-нафтол, А, 7,8-бензо-4-оксиккумарин, 37, 261–266; 2-пропионил-α-нафтол, А, 3-метил-7,8-бензо-4-оксиккумарин, 40, 264–267. Все перекристаллизируют из водн. спирта.

**5Ж167. Влияние строения на лактонизацию замещенных о-винилбензойных кислот галоидными и серной кислотой.** Berti Giancarlo, Marsili Antonio, Mini Vinicio. Effetti strutturali nella lattonzizzazione di acidi o-vinilbenzoici sostituiti con alogeni e con acido solforico. «Ann. chimica», 1960, 50, № 5, 669–680 (итал.). Циклизация о-винилбензойных к-т о-НООС-



$H_2CR=CR'R''$  [Ia – д; всюду а R =  $CH_3$ , R' = R'' = H; б R' = H, R'' =  $CH_3$ ; в R = H, R' = R'' =  $CH_3$ ; г R =  $C_6H_5$ , R' =  $CH_3$ ; д R =  $CH(CH_3)_2$ , R' = R'' =  $CH_3$ ] при действии галоидов и  $H_2SO_4$  приводят к лактонизации с замещением Br, а производным фталата (II, X = галоид или H), или 4-X-3,3-диметил-3,4-диэтироксикумарина (III, где X = галоид или H). При применении Br<sub>2</sub> лактонизация вызывается образованием при р-ции HBr и получаются главным образом монолактонизированные лактоны (X = H); та же р-ция в присутствии пиридина приводит к галоидлактонам. По-



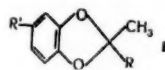
зано, что соли  $\alpha$ -BrMgOOCCH<sub>2</sub>C(R) (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) (OMgBr) (где R = H или C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) разлагаются к-тами с образованием 3-циклогексилфталата (IV) и 3,3-дигидрогексифталата (V); при пиролизе IV дает неразделяемую смесь  $\alpha$ -циклогексиден- $\alpha$ -толуиловой и  $\alpha$ -(1-циклогексенил)- $\alpha$ -толуиловой к-т (VIa, б), а из V получается такая же смесь  $\alpha$ -циклогексил-VIa и  $\alpha$ -циклогексил-VIb (VIIa, б). Состав смеси VIa и VIb подтвержден образованием  $\alpha$ -циклогексил- $\alpha$ -толуиловой к-ты, т. пл. 95–97° (из водн. сп.), при гидрировании смеси над Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при озонолизе смеси получены циклогексанон и кислотная фракция, восстановленная NaBH<sub>4</sub> в смесь фталата и 3-( $\omega$ -оксипентил)-3,4-дигидроизохинарина (VIII),  $n^{20}_D$  1,5409. Смесь VIIa и VIIb не восстанавливается в различных испытанных условиях, что объясняется стерич. факторами; при восстановлении продуктов озонолиза этой смеси получено в-во, соответствующее по анализам 4-циклогексил-VIII,  $n^{20}_D$  1,5478. К 0,061 моля C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgBr в 50 мл эфира постепенно приливают 3 г фталальдегидной к-ты (IX) в 80 мл эфира, кипятят 2 часа, охлаждают, разлагают комплекс 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и из эфирного слоя выделяют IV, выход 65%, т. пл. 98–99° (из бзн.). Аналогично из 57 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgBr и монометилового эфира фталевой к-ты (X) синтезируют V, выход 37%, т. пл. 129–131° (из водн. сп.). Продукт р-ции 61 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>MgBr и 3 г IX (см. выше) отделяют от эфира, следы которого удаляют в слабом вакууме, нагревают 1,5 часа при 190–200/2 мм, охлаждают, смешивают с водой, подкисляют разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и извлекают эфиром; вытяжку извлекают 10%-ным р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, содовый р-р подкисляют и извлекают эфиром смесь VIa и VIb, выход 79%, т. пл. 99–105° (из бзн.). В тех же условиях из X получают смесь VIIa, б, выход 63%, т. пл. 154–163° (из бзн.). Смесь эквимольных кол-в Ia, б, г и пиридина растворяют в двойном кол-ве сухого CHCl<sub>3</sub>, р-р насыщают Cl<sub>2</sub>, продувают несколько минут воздухом, промывают 10%-ным р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отгоняют р-ритель и получают [указанные в-во, X, кол-ва исходного I и продукта в г, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C продукта и  $n^{20}_D$  (R, R', R'' те же, что у соответствующих I)]: Ia, Cl, 1, 1, 100–102 (из бзн.). — б, Cl, 1,85, 1,7, 149–152/4, 1,5589; г, Cl, 2,5, 2,6, 65–86 (из бзн.). — Из шел. р-ров при получении IIб выделяют  $\alpha$ -(1,2-дихлорпропил)-бензойную к-ту, т. пл. 140–145° (из бзн.-бзн.). В тех же условиях из Ib, д получают III (X = Cl), т. пл. 109–111° (из бзн.-бзн.), и 4-изопропил-III (X = Cl), т. пл. 116–118,5° (из бзн.); смесь VIa и VIб дает вязкое Cl-содержащее в-во, т. кип. 190/2 мм,  $n^{20}_D$  1,5715; из смеси VIIa, б получают очень вязкий продукт, из которого при обработке эфиром выпадает в-во, т. пл. 196–211° (из бзн.-бзн.); остаток при перегонке при 195/2 мм превращается в смолу. К р-ру 0,6 г Id и 0,5 г пиридина в 10 мл CHCl<sub>3</sub> приливают по каплям 0,45 г Br<sub>2</sub> в 5 мл CHCl<sub>3</sub>, через 15 мин. смесь промывают 10%-ным р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и водой, отгоняют р-ритель и получают 0,6 г 4-изопропил-III (X = Br), т. пл. 122–124° (из петр. эф.); из смеси VIIa, б в этих условиях получают Br-содержащее в-во, т. пл. 102–120° (из петр. эф.). Ia, г растворяют в 10-кратном кол-ве конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, через 10 мин. выливают на лед, подщелачивают содой и продукт отделяют или извлекают эфиром; или действуют Br<sub>2</sub>, как описано выше, но в отсутствие пиридина, и получают II (X = H), выход 75–90%, т. пл. 66–69° (из бзн.); IIг (X = H), выход 80%, т. пл. 51–53° (из бзн.); из Ib, д в этих условиях получают III (X = H), выход 83%, т. кип. 190° (т-ра бани)/2,5 мм,  $n^{20}_D$  1,5378, и 4-изопропил-III (X = H), выход 90%, т. пл. 84–86° (из петр. эф.). Последний получают иначе каталитич. дегалогенированием 4-изопропил-III (X = Cl). Смесь VIa, б и VIIa, б дает при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> спирто-циклогексанон-1,3'(4'Н)-изохинарина (XI), т. кип. 195/2,5 мм,  $n^{20}_D$  1,5572, и 4'-циклогексил-XI, т. пл. 128–

131° (из CH<sub>3</sub>OH). Приведены спектральные характеристики синтезированных веществ. Д. Витковский

**5Ж168. Получение ацетата лейкоцианидина (фла-вен-3-ола-3).** Ganguly A. K., Seshadri T. R. Preparation of leucocyanidin (flav-3-ene-3-ol)-acetate. Current Sci., 1960, 29, № 2, 53–54 (англ.). — Бромирование ацетатов (+)-катехина и (–)-эпикатехина (см. РЖХим, 1958, № 10, 32644) приводит к образованию 4-бромкатехинпентаацетата (I) и 4-бромэпикатехинпентаацетата (II). При действии AgCOOCH<sub>3</sub> на I и II неожиданно получен ацетат лейкоцианидина (флавен-3-ола-3) (III), выделенный ранее восстановительным ацелированием таксифтолина или керсетина (см. РЖХим, 1960, № 5, 18021). К р-ру 0,5 г II в 60 мл абс. спирта медленно добавляют 1 г AgCOOCH<sub>3</sub> в 30 мл абс. спирта, перемешивают 8 час. и через 24 часа выделяют II, выход 0,24 г, т. пл. 94–98° (из петр. эф.-этилацетата), который превращают в хлорид цианидина, выход 0,2 г. Приведены данные по ИК-спектрам последнего и III.

**5Ж169. Новый синтез 4-оксикумарина.** Shah V. R., Bose J. L., Shah R. C. New synthesis of 4-hydroxycoumarins. J. Organ. Chem., 1960, 25, № 4, 677–678 (англ.). — Предложен метод получения производных 4-оксикумарина (I) р-цией AgOH с малоновой к-той (II) в присутствии 2–3 молей безводн. ZnCl<sub>2</sub> и POCl<sub>3</sub>. В ряде случаев побочно изолированы диарилмалонаты. Однако их нельзя рассматривать как промежуточные в-ва, так как дифенилмалонат в условиях р-ции не превращается в I. Смесь 225 г фенола, 247,5 г II, 979 г ZnCl<sub>2</sub> и 657 мл POCl<sub>3</sub> нагревают при 60–65° 35 час., выливают на лед, осадок растворяют в 10%-ном Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и после подкисления получают I, выход 64%, т. пл. 209–210° (из воды или водн. сп.). Аналогично реагируют с хорошими выходами тиофенол,  $\alpha$ -,  $m$ - и  $p$ -крезолы, 2,5-ксиленол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы и резорцин. Тимол в  $n$ , $n'$ -диоксифенил в этих условиях образуют соответственно 5-метил-8-изопропил-I, т. пл. 223–224°, и 4,4'-диокс-6,6'-дикумарин, т. пл. >360°; диацетильное производное, т. пл. 229–230°. Может быть использован и замещ. II ( $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), напр., из  $n$ -октил-II и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH получен 3-октил-I, т. пл. 143–144°.

**5Ж170. Замещенные бензодиксолы-1,3.** Benoit Germaine, Millet Bernard. Benzodioxoles-1,3 substitués, «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 638–642 (франц.). — С целью изучения фармакологич. действия циклич. ацеталей синтезирован ряд производных 2-Р-5-Р'-2-метилбензооксола-1,3 (I). Ацелированием I (R = CH<sub>3</sub>, R' = H) (II) получен 5-ацетил-I (III), строение которого доказано превращением в 3,4-диметоксиацетофенон. Катализатором восстановления III в присутствии скелетного Ni получен вторичный спирт I (R = CH<sub>3</sub>, R' = CH(OH)CH<sub>3</sub>) (IV), окислением III по-



лучена соответствующая к-та I (R = CH<sub>3</sub>, R' = COOH) (V). Действием CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> V переведена в метиловый эфир (VI), далее восстановленный LiAlH<sub>4</sub> до первичного спирта I (R = CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>2</sub>OH) (VII). Р-цией VII последовательно с SOCl<sub>2</sub> и пиперидином (VIII) получен 5-пиперидинометил-2-метил-I (IX). К охлажд. (0°) смеси 30 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и 15 г II быстро добавляют 5 мл BF<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>COOH, выдерживают при 0° 48 час. и при 20° 48 час., добавляют 2 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром и получают III, выход 50%, т. кип. 155–158°/20 мм, т. пл. 48°. Аналогично из I (R = ClCH<sub>2</sub>, R' = H) получают 5-ацетиальное производное (X), выход 63,7%, т. кип. 180–182°/13 мм, т. пл. 77°. 9,6 г III над 5,2 г скелетного Ni гидрируют H<sub>2</sub> в 40 мл абс. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и получают IV, выход 46%, т. кип. 102–106°/0,1 мм. Окисле-



го  $\text{NH}_2$  на  $\text{RCH}_2\text{Cl}$  (I) ( $\text{R} = 2$ -тиенил) при  $\sim 20^\circ$  получают  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$ , выход 42%,  $(\text{RCH}_2)_2\text{NH}$ , выход 39%, и немного кристаллич. продукта, содержащего  $(\text{RCH}_2)_3\text{N}$ , и в-во неустоявшегося строения. При использовании большого избытка  $\text{NH}_3$  выход  $\text{RCH}_2\text{N}_2$  увеличивается. Добавление избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  увеличивает выход  $(\text{RCH}_2)_2\text{NH}$  и  $(\text{RCH}_2)_3\text{N}$ . Р-цией I с  $\text{NH}_3$  в эфире получают только амины; р-цией I с водн.  $\text{NH}_3$  или со смесью  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают наряду с аминами  $\text{RCH}_2\text{OH}$  или  $\text{RCH}_2\text{OCH}_3$  соответственно, причем неизвестное в-во не образуется. Действием I на Na-производные  $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  или  $\text{NCOCH}_2\text{CONH}_2$  получают  $\text{R}_2\text{C}(\text{CONH}_2)_2$ ,  $\text{R}_2\text{C}(\text{CN})_2$  или  $\text{R}_2\text{C}(\text{CONH}_2)\text{CN}$  соответственно, выход продуктов 56–61%.

По резюме авторов

**5Ж174. Изучение производных тиюфена. IV. Синтез 2-аминоэтиловых эфиров 3,3-диарил-3-оксипропионовой и 3,3-диарил-3-гидропропаноат-к-т.** Kimura Ryuichi, Yabuuchi Takahiro, Tamura Yasutaka. Studies on thiophene derivatives. IV. Syntheses of 2-aminoethyl 3,3-diaryl-3-hydroxypropanoates and 3,3-diaryl-2-propanoates. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1959, 8, № 2, 108–107 (англ.).—В продолжение работ по изучению фармакологич. действия производных тиюфена осуществлен синтез соединений общей ф-лы  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{NR}''\text{R}'''$  (I) и  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}''\text{R}'''$  (II), где  $\text{R} = 2$ -тиенил,  $\text{R}' =$  тиенил или арил, а  $\text{NR}''\text{R}''' =$  —алкилфенил, амин или циклоалкиламид. Ацилированием и формилированием тиюфена (III) получены соответственно 2-ацетил- и 2-формилтиофен (IV), окисление которых приводит к образованию 2-тиофенкарбонной к-ты (V), переведенной в 2-тиофенхлорид (VI). Конденсацией VI и бензоилхлорида с III синтезированы ди-(2-тиенил)-кетон (VII) и фенил-2-тиенилкетон (VIII), из которых по р-ции Реформатского получены этиловые эфиры 2,2-ди-(2-тиенил)-(IX) и 2-фенил-2-(2-тиенил)-2-оксипропионовой к-ты (X); щел. омылением IX и X получены свободные к-ты (XI) и (XII), а дегидратацией XI и XII получены 2,2-ди-(2-тиенил)-(XIII) и 2-фенил-2-(2-тиенил)-акриловая к-ты (XIV) соответственно. Этерификация XI–XIV 2-диалкиламидхлоридами (DX) привела к образованию соответствующих I и II. К смеси 250 г воды, 10 г  $\text{Ag}_2\text{O}$  +  $\text{CuO}$  и 40 г  $\text{NaOH}$  добавляют за 30 мин. при  $40^\circ$  25,5 г IV, перемешивают 5 час. и после подкисления и экстракции эфиром получают V, выход 20 г, т. пл.  $128\text{--}129^\circ$  (из водн.). К 16 г  $\text{Zn}$ -пшлы и 1,5 г  $\text{Cu}$ , активированных добавкой  $\text{J}_2$ , прибавляют по каплям р-р 38,4 г VII и 38 г  $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_2\text{H}_5$  в 100 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 80 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , подержавая кипение смеси, охлаждают, выливают в 300 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и из бензоильного слоя получают IX, выход 63,8%, т. пл.  $49\text{--}50^\circ$  (из сл.). Аналогичным способом из VIII получают X, выход 67,9%, т. пл.  $62\text{--}63^\circ$  (из водн. сл.). 0,1 моля IX или X кипятят 12 час. в 25%-ном р-ре  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , выпаривают, разбавляют водой и после нейтр-ции получают XI, выход 81,1%, т. пл.  $153,5^\circ$  (из сп.-бал.), и соответственно XII, выход 87,9%, т. пл.  $171^\circ$  (разл.; из сп.-бал.). В смесь 0,05 моля XI или XII в 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  пропускуют при охлаждении в течение 20 мин. сухой  $\text{HCl}$ -газ и выделяют соответственно XIII, выход 87,3%, т. пл.  $139,5^\circ$  (из бал.-лигр.), и XIV, выход 91,4%, т. пл.  $147,5\text{--}148^\circ$  (из бал.-лигр.). Молярные кол-ва XI–XIV и DX (по 0,03–0,05 моля) нагревают ( $\sim 100^\circ$ , 12 час.) в 50 мл сухого  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и по удалении р-рителя получают с выходом 50–65% хлоргидраты (XV) I и II. Получены XV следующие I (указаны  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{NR}''\text{R}'''$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 147–147,5 (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}$ -пиперидино, 166–167 (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 128–129 (из хлф.-бал.);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 122 (из хлф.-бал.);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}$ -пиперидино, 148–149 (из хлф.-бал.);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}$ -морфолино, 151,5 (разл.; из хлф.). Получены следующие II (приведены

$\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{NR}''\text{R}'''$ , производное, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , пикрат (ПК), 166–167 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ПК, 109,5–110,5 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ХГ, 179–179,5 (из хлф.- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ПК, 118–119 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}$ -пиперидино, ХГ, 160–161 (из хлф.- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ );  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ ,  $\text{N}$ -морфолино, ХГ, 172 (из хлф.-лигр.). Сообщение III см. РЖХимБх, 1960, № 22, 32035.

С. Суминов

**5Ж175. Изучение производных тиюфена. V. Синтез 3-арилпропенамидов.** Yabuuchi Takahiro. Studies on thiophene derivatives. V. Syntheses of 3-arylpropenamides. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 2, 169–172 (англ.).—С целью изучения зависимости фармакологич. действия от хим. строения, осуществлен синтез ряда замещ. акриламидов  $\text{RR}'\text{C}=\text{CHCOR}''$ , где везде  $\text{R} = 2$ -тиенил,  $\text{R}' = 2$ -тиенил (Ia–d), фенил (IIa–a) или H (IIIa–ж),  $\text{R}'' =$  анилино- $\alpha$ -аминопиридино- или пиперидиногруппа. Р-цией Реформатского, исходя из ди-(2-тиенил)-кетона и фенил-2-тиенилкетона, получены этиловые эфиры 2,2-ди-(2-тиенил)- и 2-фенил-2-(2-тиенил)-2-оксипропионовых к-т, гидролизом которых выделены соответствующие свободные к-ты (IV) и (V) (см. реф. 5Ж174). Хлорирование IV и V при помощи  $\text{SOCl}_2$  сопровождалось одновременной дегидратацией и привело к образованию 2,2-ди-(2-тиенил)-(VI) и 2-фенил-2-(2-тиенил)-акрилоилхлорида (VII). (2-тиенил)-акриловая к-та (VIII) была синтезирована по Кноэвенагелю и превращена в хлорангидрид (IX) обычным образом. Р-ция VI, VII и IX с различными аминами привела к образованию соответствующих I, II, III, 22,4 г 2-тиофенала, 50 г малоновой к-ты и 1,7 мл пиперидина в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  нагревают ( $95^\circ$ , 7 час. и 5 мин. кипячения), выливают в воду и подкислением выделяют VIII, выход 26,5 г, т. пл.  $144\text{--}145^\circ$ . Смесью 0,05 моля IV, 100 мл  $\text{SOCl}_2$  в 160 мл петр. эфира и  $\text{CHCl}_3$  (1:1) нагревают при  $55\text{--}60^\circ$  1 час, отгоняют р-ритель и  $\text{SOCl}_2$ , экстрагируют эфиром и получают VI. Аналогично получают VII и IX. Прибавляют по каплям р-р 2 молей амина в безводн. эфире к 1 молю акрилоилхлорида и через 5 час. ( $\sim 29^\circ$ ) отделяют амид, выход 60–75%. Получены следующие соединения (приведены в-во,  $\text{R}''$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): Ia,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 135–136; b,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$ , 151–152; в,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br-n}$ , 167; г,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-n}$ , 123–124; д,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5\text{-n}$ , 142; IIa,  $\text{NH-C}_6\text{H}_5$ , 111,5–112,5; б,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$ , 178,5–179,5; в,  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{Br-n}$ , 194–195; г,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$ , 133–134; д,  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-n}$ , 148,5–149; e,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5\text{-n}$ , 167–168; ж,  $\alpha\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{N}$ , 151–152; з,  $\text{N}$ -пиперидино, 142–143 (из лигр.- $\text{OCl}_2$ ); IIIa,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$ , 101; б,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-2,5}$ , 146; в,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br-n}$ , 190–191; г,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$ , 143; д,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH-o}$ , 168; e,  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5\text{-n}$ , 143–144; ж,  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-n}$ , 187–187,5. Все в-ва кристаллизуются из спирта или водн. спирта.

С. Суминов

**5Ж176. Синтез производных тиюфенафтена циклизацией при помощи серы.** Parham William E., Gadsby Brian. The synthesis of thienothianaphthene derivatives by ring formation with sulfur. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 234–236 (англ.).—С целью синтеза замещ. тиюфенафтена предпринята попытка циклизации в присутствии S 3-винилтианафтена (I), 1-3'- и 1-2'-тианафтен-1-фенилэтилена (II) и соответствующих третичных спиртов. Нагревание I с S приводит к неидентифицированной смеси продуктов. Неустойчивый II синтезирован дегидратацией метилфенил-2-тианафтенилкарбинола (III), полученного р-цией апетифенона (IV) с 2-тианафтенилитием. При сплавлении III с  $\text{KHSO}_4$  образуется в-во полимерного характера  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_x$ . Р-ция III с S приводит к образованию 3-фенилтиено[3,2-b]-тианафтена (V), охарактеризованного через 2-нитропропильное (VI), вместе с в-вом неустоявшегося строения  $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S})_x$  (VII). В аналогичных условиях метилфенил-3-тианафтенилкарбинол (VIII) дает 3-фенилтиено[2,3-b]-тианафтен



(IX). Структура V и IX подтверждена независимым синтезом соединений по методу Тилака (РЖХим, 1958, № 12, 39651) [взаимодействием 3- и 2-меркаптотианафенов (X—XI) с фенацилбромидом (XII) и циклогидратация полученных 3- и 2-тианафенилфенацилсульфидов (XIII—XIV)]. К  $C_6H_5Li$  в 100 мл эфира (из 0,217 моля  $C_6H_5Br$  и 0,535 г атома Li) добавляют при  $-10^\circ$  0,133 моля тианафена в 40 мл эфира, затем при  $20^\circ$  прибавляют 0,33 моля IV в 40 мл эфира, перемешивают 1 час и после гидролиза перегонкой выделяют III, выход 77%, т. кип.  $163-170^\circ/0,1$  мм, т. пл.  $56,5-58^\circ$  (из петр. эф.),  $n_D^{20} 1,46466$ . Р-р 1,0 г III и 0,2 г  $I_2$  в 100 мл  $C_6H_6$  кипятят 2 часа и после хроматографирования на  $Al_2O_3$  получают II, выход 0,3 г  $n_D^{20} 1,6809$ , 0,02 моля III и 0,062 г атома S нагревают 16 час. в атмосфере  $N_2$  ( $200-250^\circ$ ), полученное масло растворяют в миним. кол-ве  $C_6H_6$  и после хроматографирования на  $Al_2O_3$  выделяют V, выход 17%, т. пл.  $104-105^\circ$  (из бал.-петр. эф.), и VII, выход 18%, т. пл.  $200-201,5^\circ$ . К 0,376 г атома Mg в 50 мл эфира добавляют р-р 0,188 моля 3-бромтианафена и 0,188 моля  $CH_3J$  в 150 мл эфира, кипятят смесь 1,5 часа, медленно вводят 0,376 моля IV в 100 мл эфира, размешивают 30 мин., гидролизуют, эфирный р-р упаривают в вакууме, нагревают остаток ( $\sim 100^\circ/1,5$  мм) и получают VIII, выход 61,5%, т. пл.  $118,5-120,5^\circ$  (из бал.-петр. эф.). 0,02 моля VIII и 0,062 г атома S нагревают при  $240^\circ$  4 часа, растворяют в  $CH_2Cl_2$  и хроматографированием на  $Al_2O_3$  выделяют IX, выход 33%, т. пл.  $76,5-77,5^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). К 0,08 моля X в 20 мл 20%-ного водн. NaOH прибавляют 0,081 моля XII, охлаждают до  $20^\circ$ , через 2 часа экстрагируют эфиром и получают XIII, выход 57%, т. пл.  $85,5-86,5^\circ$  (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $183-183,5^\circ$  (из  $CH_3COOC_2H_5$ ). Аналогично синтезируют XIV, выход 64%, т. пл.  $55-56^\circ$  (из  $CH_3OH$ ). К 0,045 моля XIII в 200 мл  $C_6H_6$  добавляют 50 г  $P_2O_5$ , декантируют органич. слой и после хроматографирования на  $Al_2O_3$  получают V, выход 35%, К 9,2 ммоль V в 25 мл  $(CH_3CO)_2O$  при  $-40^\circ$  прибавляют 2 мл смеси  $HNO_3$  (d 1,42) +  $(CH_3CO)_2O$  ( $\sim 1:3$ ), перемешивают 40 мин. при  $0^\circ$ , выливают на лед и  $NH_4HCO_3$ , экстрагируют  $C_6H_6$  и после хроматографирования на  $Al_2O_3$  получают VI, т. пл.  $215,5-217^\circ$  (из бал.-петр. эф.). 40 г  $P_2O_5$  и 40,0 г XIV в 100 мл  $C_6H_5Cl$  кипятят 3 часа и, как описано выше для V, получают IX, выход 52%. Приведены данные ИК-спектра для II и УФ-спектра для V.

5Ж177. Соли дитиоля. Leaver D., Robertson W. A. N. Dithiolium salts. «Proc. Chem. Soc.», 1960, July, 252-253 (англ.).—Взаимодействием соответствующих  $\beta$ -дикетонов (метод А) и  $RCOCH_2CS(=)SR'$  ( $R$  и  $R' = -CH_3$  или  $C_6H_5$ ) (метод Б) с  $H_2S$  в насыщ. эфирном р-ре HCl-газа с последующей обработкой  $HClO_4$ , получены перхлораты следующих производных дитиоля (ПД) (указаны ПД, метод, выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ ): 3,5-дифенил-1,2 (I), А, 39, 258-259; 5-фенил-3-метил-1,2 (II), А, 82, 104-105; 2,5-дифенил-1,3, Б, 98, 209-209,5; 2-фенил-5-метил-1,3 (III), Б, 79, 148-149 (разл.); 5-фенил-2-метил-1,3, Б, 13, 102-103. С  $NH_3$  в спирте I дает 3,5-дифенилтиотазол, выход 50%, т. пл.  $81^\circ$ . II и III обладают активными  $CH_3$ -группами. Метилфенацилтриоксикрбонат с  $P_2S_5$  в кипящем тетралине дает 4-фенил-1,3-дитиолтион-2, т. пл.  $148-149^\circ$ . Аналогично из  $CH_3COCH_2SCSOCH_3$  получен 4-метил-1,3-дитиолтион-2, т. пл.  $29-30^\circ$ .

5Ж178. Введение серы в органические соединения. XX. Конденсация дитиол-1,2-тионов-3 с аценафтоном. Mollie Y., Lozac'h N. Sulfuration de composés organiques (XX). Condensation des dithiole-1,2 thiones-3 sur l'acénaphthénone. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 700-704 (франц.).—Конденсация аценафтонола (I) с 5-замещ. дитиол-1,2-тионами (II) (метод А) или их йодметилатами (IM) (метод Б) протекает по типу кроновой конденсации, приводя к образованию (дитиол-1,2-илиден-3)-2-аценафтононов (IIIa), а при

наличии малореакционноспособной тиокарбонильной группы сопровождается расщеплением связи S—S с образованием тиа-флуорентенов-10 (IVa). Действие  $P_2S_5$  IIIa переведены в соответствующие тионалы (IIIb) (метод В). Строение IIIa и IIIb подтверждено ИК-спектрами, на основании которых сделан вывод о транс-конфигурации синтезированных соединений. Щел.  $H_2O_2$  окисляет IVa до нафталевой к-ты (V) при действии  $KMnO_4$  на IVa получены соответствующие тиа-7-флуорантеноны-10 (IVb) (метод Г). По методу А растворяют 0,5 г II и равное кол-во I в 100 мл  $C_6H_5OH$ , добавляют при  $40^\circ$  1 мл 10%-ного  $Na_2CO_3$  и полученный IIIa очищают хроматографированием на  $Al_2O_3$ , выход  $\sim 50\%$ . По методу Б к р-ру I и II в 50 мл  $CH_3COOC_2H_5$  добавляют 4 г  $CH_3J$ , кипятят 1 час и через 12 час. отделяют IM II, выход  $\sim 100\%$ , 0,5 г IM II, 0,5 г I и 5 мл  $C_6H_5N$  в 50 мл  $CH_3COOH$  кипятят, упаривают в вакууме и после очистки на  $Al_2O_3$  получают IIIa, выход  $\sim 90\%$ . По методу В смесь 2,5 г IIIa и 3 г  $P_2S_5$  кипятят 0,5 часа в 100 мл ксилола и, как описано в методе А, выделяют IIIb, выход  $\sim 50\%$ . По методу Г к р-ру 0,25 г IVb в 120 мл ацетона прибавляют 0,5 г  $KMnO_4$ , кипятят несколько минут, фильтруют, р-р концентрируют и  $C_6H_6$  извлекают IVb, выход  $\sim 10\%$ . Получены следующие соединения (указаны в-во, метод получения, т. пл. в  $^\circ C$ ): 5-фенил-IIIa, А или Б, 246 (из бал.); 5-н-метоксифенил-IIIa, А или Б, 216,5 (из бал.); 4-метил-5-фенил-IIIa, Б, 180,5 (из бал.); 4-метил-5-н-толил-IIIa, Б, 224 (из бал.); 5-(3,4-диметоксифенил)-IIIa, Б, 206 (из бал.); 4-метил-5-(2-тиенил)-IIIa, Б, 190 (из сп.); 5-фенил-IIIb, Б, 208 (из цикло- $C_6H_{12}$ ); 5-н-метоксифенил-IIIb, Б, 223 (из бал.); 4-метил-5-фенил-IIIb, Б, 200 (из цикло- $C_6H_{12}$ ); 4-метил-5-н-толил-IIIb, Б, 249 (из бал.); 8-метил-IVa, А, 217 (из бал.); 9-метил-IVa, А, 210 (из бал.); 9-фенил-IVa, А, 214 (из бал.); 9-н-толил-IVa (VI), А, 216 (из бал.); 8-метил-фенил-IVb, А, 250 (из бал.); 9-(2-тиенил)-IVa, А, 231 (из бал.); 9-метил-IVb, Г, 150 (из цикло- $C_6H_{12}$ ); 9-фенил-IVb, Г, 179 (из цикло- $C_6H_{12}$ ); 9-н-толил-IVa (VII), Г, 191 (из цикло- $C_6H_{12}$ ). К р-ру 0,9 г VI в 10 мл  $C_6H_5OH$  добавляют 1 г  $NH_4OH \cdot HCl$  в 4,5 мл воды, кипятят 4 часа, подкисляют разб.  $CH_3COOH$  и получают оксим VII, т. пл.  $237^\circ$  (из бал.). К р-ру I и VI в  $C_6H_5OH$  добавляют р-р 10 г К в  $C_6H_5OH$ , а затем по каплям 20 мл  $\sim 18\%$ -ной  $H_2O_2$ , разбавляют водой и HCl-к-той, экстрагируют эфиром и получают ангидрид V, т. пл.  $270^\circ$  (из бал.). Приведены ИК-спектры синтезированных в-в. Сообщены XIX см. РЖХим, 1960, № 23, 92397.

5Ж179. 1,2-дитаацклопентен. Bohrer F. 1,2-thia-cyclopentene. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 17, 623 (нем.).—При нагревании гексахлорпропена с  $S$  при  $t$ -ре выше  $160^\circ$  образуется 3,4,5,5-тетрахлор-1,2-дитаацклопентен-3 (I), выход 65%, т. пл.  $235^\circ$  (разл.).  $S_2Cl_2$ . При действии воды или других соединений, содержащих подвижные атомы Н, I превращается в некоем выходом в 3,4-дихлор-1,2-дитаацклопентен-3-он-5 (II), т. пл.  $61^\circ$ . II получен р-цией  $CCl_3-OSCOCl$  S в присутствии  $AlCl_3$ . Один из атомов хлора в II при действии аминов легко замещается с образованием 4(3)-хлор-3(4)-(R, R'-амино)-1,2-дитаацклопентен-3-онов-5 (III). Получены следующие III (приведены R, R', т. пл. в  $^\circ C$ ):  $C_6H_5$ , Н, 164;  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ , 72;  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ , 79;  $o$ - $CH_3C_6H_4$ , Н, 127;  $m$ - $CH_3C_6H_4$ , Н, 152;  $p$ - $CH_3C_6H_4$ , Н, 175;  $o$ - $CH_3OC_6H_4$ , Н, 120;  $n$ - $CH_3C_6H_4$ , Н, 191;  $o$ - $C_6H_4O$ , Н, 106;  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 65; R + R' = морфолит, 128; R + R' = пиперидил, 82. С реактивами Гриньяра II может реагировать тремя путями: по CO-группе, с раскрытием цикла или с заменой атома хлора.

5Ж180. 1,2,5-тризамещенные пирролы, представляющие фармакологический интерес. Rips R., Degré P. Ch., Buu-Hoi N. P. 1,2,5-trisubstituted pyrroles of pharmacologic interest. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 390-392 (англ.).—Для испытания спазмолитич. дейст-

ности ко-  
РЖХим,  
выходом  
лонения  
местией  
теропид  
натализ  
чают эа-  
ция с а-  
кокиши-  
фенацил-  
мерным  
ридном  
и далее  
в  $^\circ C$  (из  
та (XG)  
127; 1-пи-  
чиридил-  
1-(2-пир-  
1-(2-пир-  
пиридил-  
диметил-  
1-(3-пир-  
1-(4-пир-  
пиридил-  
1-(4-пир-  
1-(4-пир-  
01, —;  
210-212;  
фенил, 2-  
тел же д-  
диакробо-  
пирролы  
в  $^\circ C$ /мм,  
218/17, 1-  
28/14, 1-  
1/4, 248;  
185; 1-  
декация  
лит к об-  
(1,3-три-  
триаэоли-  
ны след-  
фенил)-2-  
1-(2-мери-  
логексан-  
(из бал.-  
фенил, —  
тиа-2)-2-  
тексана),  
187 (из  
236/15, 2-  
дения бр-  
1-(28-ди-  
нишпиро-  
аминости  
β-дитил-  
добавля-  
получают  
К суспен-  
ляют по  
мин. при  
12 час. п-  
генич. сл-  
перегон-  
60%, т. г.  
Конденса-  
лом по  
метил-5-  
т. пл. 144;  
2,5 г Na-  
перемеш-  
Cl, кипят-

ности конденсацией по Кнорру — Паалю (см. также РЖХим, 1960, № 17, 60543) синтезированы с хорошими выходами 1,2,5-тризамещ. пирролы, содержащие в положении 1 различные ароматич. или гетероциклич. заместители. Смесь избытка  $\gamma$ -дикетона и ароматич. или гетероциклич. первичного ариламина нагревают без катализатора от 15 мин. до 1 часа при  $\sim 100^\circ$ , получают замещ. пирролы с выходом от 35% (конденсация с аминафтаолами) до 90% (конденсация с низкокипящими аминами). Конденсацией гександиона-2,5, фенилациацетона или 1,2-дифенилэтанона с тремя изомерными циклодимилами и 2-аминометил-6-метилпирридином получены следующие замещ. пирролы [здесь и далее приведены заместители, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$  (из бал. или циклогексана), т. пл. в  $^\circ\text{C}$  хлоргидрата (ХГ)]: 1-(пиридил-2)-2,5-диметил-, 151—152/15, —, 127; 1-(пиридил-2)-2-метил-5-фенил-, 215/18, 97, —, 1-(2-пиридилметил)-2,5-диметил-, 152—153/14, 53, 175—176; 1-(2-пиридилметил)-2-метил-5-фенил-, 213—14, 78, 165; 1-(2-пиридилметил)-2,5-дифенил-, 261/14, 143, —; 1-(3-пиридилметил)-2,5-диметил-, 174/17, 61, —; 1-(3-пиридилметил)-2-метил-5-фенил-, 221—222/17, 77, 149—150; 1-(3-пиридилметил)-2,5-дифенил-, 266/18, 145, 174—175; 1-(4-пиридилметил)-2,5-диметил-, 182/18, 75, 175; 1-(4-пиридилметил)-2-метил-5-фенил-, 224—225/18, 82, 150; 1-(4-пиридилметил)-2,5-дифенил-, 267—268/14, 171, 140; 1-(6-метил-2-пиридилметил)-2,5-диметил-, 148—150/12, 61, —; 1-(6-метил-2-пиридилметил)-2-метил-5-фенил-, 210—212/13, 100, —; 1-(6-метил-2-пиридилметил)-2,5-дифенил-, 258—260/13, 106, —. Аналогичной конденсацией тех же дикетонов с гидразидами трех изомерных пиримидинкарбонных к-т синтезированы следующие замещ. пирролы (здесь и далее приведены заместители, т. кип. в  $^\circ\text{C}/\text{мм}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): 1-пикотиноламино-2,5-диметил-, 218/17, 151; 1-никотиноламино-2-метил-5-фенил-, 282—284/14, 163; 1-никотиноламино-2,5-дифенил-, 316—318/14, 248; 1-изоникотиноламино-2-метил-5-фенил-, 279/13, 185; 1-изоникотиноламино-2,5-дифенил-, —, 260. Конденсация  $\gamma$ -дикетонов с 5-амино-1,3,4-триазолом приводит к образованию следующих замещ. пирролов: 1-(5-(1,3,4-триазол-1-ил)-2,5-диметил-, 263/18, 203; 1-(5-(1,3,4-триазол-1-ил)-2-метил-5-фенил-, 215/15, 198. Синтезированы следующие замещ. 1-арилпирролы: 1-(2-меркаптофенил)-2-метил-5-фенил-, 212/14, 91 (из циклогексана); 1-(2-меркаптофенил)-2,5-дифенил-, 258/14, 139 (из циклогексана); 1-(5-оксинафтил-1)-2-метил-5-фенил-, —, 157 (из бал.-циклогексана); 1-(3-оксинафтил-2)-2-метил-5-фенил-, —, 118 (из бал.-циклогексана); 1-(7-оксинафтил-2)-2-метил-5-фенил-, 285—287/14, 162 (из бал.-циклогексана); 1-(2-карбоксифенил)-2-метил-5-фенил-, 255/17, 187 (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); 1-(2-карбоксифенил)-2,5-дифенил-, 286/15, 252 (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Для изучения влияния введения брома на спазмолитич. активность синтезирован 1-(2,6-диэтиламиноэтоксифенил)-2-метил-5-н-бромфенилпиррол (I). Описано также получение 1-(2,6-диэтиламиноэтилтиофенил)-2-метил-5-фенилпиррола (II) и 1-(2,6-диэтиламиноэтилтиофенил)-2-метил-5-фенилпиррола (III). К 58 г левоулиновой к-ты (IV) добавляют 62,5 г  $\text{SOCl}_2$ , перемешивают 1 час при  $50^\circ$ , получают 46,5 г хлорангидрида IV, т. кип.  $80^\circ/15$  мм. К суспензии 55 г  $\text{AlCl}_3$  в 300 мл бромбензола прибавляют по каплям хлорангидрид IV, перемешивают 15 мин. при  $20^\circ$ , нагревают 4 час при  $65^\circ$ , оставляют на 12 час. при  $20^\circ$ , разлагают льдом и  $\text{HCl}$  (ж-той), из органич. слоя после промывания водой и 5%-ным  $\text{NaOH}$  перегонкой выделяют н-бромфенилациацетон, выход 60%, т. кип.  $180^\circ/13$  мм, т. пл.  $85^\circ$  (из циклогексана). Конденсацией н-бромфенилациацетона с о-аминофенолом по Кнорру — Паалю получен 1-(2-оксифенил)-2-метил-5-(4-бромфенил)-пиррол (V), т. кип.  $245^\circ/14$  мм, т. пл.  $144^\circ$  (из бал.-циклогексана). К р-ру 11,5 г V и 2,5 г  $\text{NaOH}$  в 50 мл спирта добавляют порциями при перемешивании 8 г свежеперегнанного  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , кипятят 1 час, спирт отгоняют, добавляют воду,

$\text{CHCl}_3$  извлекают I, выход 10 г, т. кип.  $253—255^\circ/11$  мм; ХГ, т. пл.  $156^\circ$  (из сп.-бал.). Из 1-(2-меркаптофенил)-2-карбоксифенил-2,5-диметилпиррола [получена из II (масло); ХГ, т. пл.  $135^\circ$  (из сп.-эф.)]. Из Na-соли 1-(2-карбоксифенил)-2,5-диметилпиррола [получена из 6 г к-ты и 4,1 г  $\text{NaOH}$ ] и 4 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  синтезирован III, выход 5,2 г, т. кип.  $217^\circ/17$  мм,  $n_D^{20}$  1,5432; ХГ, т. пл.  $121^\circ$  (из сп.-эф.). Предварительные опыты показали, что I и II обладают большей мускулотропной спазмолитич. активностью, чем ХГ папаверина.

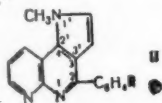
Е. Цветков

5Ж181. Взаимные превращения глутаминовой кислоты и пролина. II. Получение и свойства  $\Delta^1$ -пирролинкарбонной-5 кислоты. Strecker Harold J. The interconversion of glutamic acid and proline. II. The preparation and properties of  $\Delta^1$ -pyrroline-5-carboxylic acid. «J. Biol. Chem.», 1960, 235, № 7, 2045—2050 (англ.).— Синтезирована  $\Delta^1$ -пирролинкарбонная-5 к-та (I), содержащая до 0,8% глутаминовой к-ты. I с выходом 80% восстанавливается  $\text{NaBH}_4$  в пролин, что указывает на чистоту препарата не менее 80%. I сохраняется без изменения 2 года; р-ры I неустойчивы при  $\sim 20^\circ$  и в замороженном состоянии, но при  $3^\circ$  относительно стойки. При р-ции I с пиридином в нейтр. р-рах образуется в-во (II),  $\lambda(\text{макс.})$  538 м $\mu$ , обугливающегося при нагревании; при р-ции I с нингидрином в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется в-во,  $\lambda(\text{макс.})$  515 м $\mu$ , образующее также при нагревании II с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . I образует 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $170—171^\circ$  (разл.), для которого другими исследователями были определены т. пл. 223 и  $242^\circ$ . С о-аминобензальдегидом в спирте I дает стекловидный продукт конденсации,  $\lambda(\text{макс.})$  232, 294 и 430 м $\mu$ , 10,6 г фенилгидразона  $\gamma$ - $\gamma$ -дикарбокси- $\gamma$ -ацетамидомасляного альдегида, 3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 200 мл спирта и 2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят 15—25 мин., р-р упаривают досуха, продукт извлекают водой, вытяжку упаривают до 1—2 мл, к остатку приливают 50 мл 6 н.  $\text{HCl}$ , кипятят 20 мин. (все последующие операции проводят при  $5—7^\circ$ ), разбавляют шестикратным кол-вом воды, пропускают через смолу дауэкс 50-X4, промывают колонку водой и 0,01 н.  $\text{HCl}$  и вымывают 0,5 н.  $\text{HCl}$  хлоргидрат I, обугливается при  $150^\circ$ . К р-ру 0,5 г нингидрина в 10 мл 0,05 М  $\text{K}_3\text{PO}_4$  добавляют 100 мл I, приливают к-ту до pH 5,8, смешивают с 0,7 л  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают до  $60^\circ$ , размешивают 30 мин. при этой т-ре, бензолный р-р извлекают 0,1 М  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , промывают водой, сгущают при  $40—50^\circ$  до 5 мл, приливают 5 мл петр. эфира, охлаждают и отделяют 25,6 мл II. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1956, № 16, 15741.

М. Карапетян

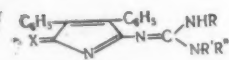
5Ж182. Синтез 2-арил-1'-метилпирроло-[3',2'-3,4]-1,8-нафтириданов. Johnson A. W., King T. J., Turner J. R. Synthesis of 2-aryl-1'-methylpyrrolo-[3',2'-3,4]-1,8-naphthyridines. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1509—1511 (англ.).— 2-Аминоникотирин (I) с ароматич. ангидридами образует моноацет., а с хлорангидридами ароматич. к-т в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  дает диацилпроизводные (ДАП). Оба производных циклизуются  $\text{POCl}_3$  с хорошими выходами в замещ. пирролонафтиридин (IIа—д, где а R = H, б R =  $n\text{-CH}_3$ , в R =  $n\text{-O}_2\text{N}$ , г R = о-Cl, д R = о-Br). Фталимидопроизводное I не циклизуется. Если ДАП I имеет строение 1-арил-2-арил-2-амино-1,2-дигидропирролина, то при ангидрировании 2-N-бензил I и при бензоилировании 2-N-анизоил-I должны получиться различные продукты, однако выделить кристаллич. смешанные производные не удалось. В то же время 2-бензоиламинохлоридин с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_5$  и 2-N-анизоиламинохлоридин с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в водн.  $\text{NaOH}$  дают только 2-(N-анизоил-N-бензоил)-аминохлоридин, т. пл.  $109^\circ$  (из водн. сп.). Эти опыты, а также сходство УФ спектров моноацет.- и ДАП I, указывают на присутствие обеих ацильных ДАП групп у 2-N-атома I. Смесь I и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (2 моля) в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  кипятят 30 мин. и получают 2-N-добензоил-I (1а), т. пл.  $176^\circ$  (из водн. сп. и

возгонки при 140°/1 мм). Аналогично (кипячение 2 часа) получают 2-*N*-ди-*n*-нитробензоил-1 (16), т. пл. 208—209° (из водн. сп.). Разбавление горячего маточного р-ра приводит к моно-*n*-нитробензоил-1 (1в), т. пл. 176° (из водн. сп.). 1,14 г I и 1,8 г (*n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)<sub>2</sub>O нагревают 4 часа при 120° и получают моно-*n*-азисоил-1 (1г),



т. пл. 190—192° (из сп. с углем). I и фталевый ангидрид (100°, 2 часа) дают 2-фталимидоникотинин, т. пл. 165—175° и вторично 199°, 0,3 г Ia в 25 мл абс. толуола и 1 мл POCl<sub>3</sub> кипятят 3 часа, отгоняют в вакууме, остаток акстируют теплой разб. CH<sub>3</sub>COOH, отфильтровывают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, фильтрат подщелачивают конц. NH<sub>4</sub>OH и отделяют 0,18 г Па, т. пл. 182—183° (из водн. сп.). Аналогично получают II (перечисляются в-во, т. пл. в °C): Пб (из 1г), 212 (из сп.); в (из смеси 1б и 1в), 272—273 (из хлф.-CH<sub>3</sub>OH); г (из 2-*N*-*o*-хлорбензоил-1, т. пл. 132—135°), 238—239° (из водн. сп.); д (из 2-*N*-*o*-бромбензоил-1, т. пл. 219—223°), 245—246 (из водн. сп.). Приведены данные УФ-спектров II и Ia.

Б. Дубинин  
5Ж183. Гетероциклические производные гуанидина. Часть I. 2-Н-пирролы и 1Н-изоиндолы. Banfield J. E. Heterocyclic derivatives of guanidine. Part I. 2H-pyrroles and 1H-isindoles «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2108—2119 (англ.). Гуанидин и его производные реагируют с *trans*-α,β-дицианостильбеном (I), образуя 5-гуанидино-2-амино-3,4-дифенил-2Н-пирролы (IIа-д). Все соединения II гидролизуются горячей 75%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в дифенилметиленимид (III). При обработке р-ра Па в смеси спирта с CH<sub>3</sub>COOH р-ром NaNO<sub>2</sub> при 5° по-



IIа-д X = NH; VIIв, д X = O;  
а R = R' = R'' = H; б R = CH<sub>3</sub>.  
R' = R'' = H; в R = R' = CH<sub>3</sub>.  
R'' = H; г R = H, R' = R'' = CH<sub>3</sub>.  
д R = H, NR'R'' = N-пиперидил

лучен 2-имино-3,4-дифенил-5-кето-Δ<sup>3</sup>-пирролин (IV), т. пл. 244—249° (разл.; из сп.), образующийся также с незначительным выходом при аналогичной обработке Пб; строение IV видно из его гидролиза в III и превращения при кипячении с CH<sub>2</sub>(CN)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (V) в 2-(α-циано-α-карбоксиметил)-5-кето-3,4-дифенил-Δ<sup>3</sup>-пирролин (VI), который получается также при р-ции I с V. Соединения IIв, д при обработке NaNO<sub>2</sub> дают соответствующие 2-кетопирролы (VIIв, д). Все II при р-ции с V и CH<sub>2</sub>(CN)COOCH<sub>3</sub> теряют имино- и гуанидиногруппы и превращаются в 2,5-ди-(α-циано-α-карбоксиметил)- и 2,5-ди-(α-циано-α-карбоксоксиметил)-3,4-дифенил-Δ<sup>3</sup>-пирролины (VIIIа, б), гидролизуемые водно-спирт. щелочью при 30° в 2,5-(α-карбоксо-α-цианометил)-3,4-дифенил-Δ<sup>3</sup>-пирролин, т. пл. 245° (разл.); гемипират, т. пл. 240° (разл.; из сп.) и 242° (разл.; из водн. сп.). Р-цией гуанидина с фталонитрилом получен 3-гуанидино-1-имино-1Н-изоиндол (IX), образующий при взаимодействии с CH<sub>2</sub>(CN)COOCH<sub>3</sub> и V 1,3-ди-(α-циано-α-карбоксоксиметил)-изоиндолины (Xа, б) [Xа, т. пл. 276—279° (разл.; из CH<sub>3</sub>COOH); Xб, т. пл. 233,5—234° (из CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], гидролизуемые щелочью в 1,3-ди-(α-карбоксо-α-цианометил)-изоиндолин, т. пл. 260° (разл.). Xб окислен р-ром KMnO<sub>4</sub> в изоиндолин. В-во, полученное ранее взаимодействием гуанидина и α-цианобензилбромид (см. РЖХим, 1957, № 7, 23012), является неочищ. Па, что доказано его гидролизом в III, конденсацией с V в VIIа и образованием триаце-

тильного производного (три-АП), идентичного с три-АП Па. Р-р 0,5 г I в абс. спирте смешивают с р-ром гуанидина (из 3 г нитрата), выдерживают 6 дней при 37° и отделяют Па, т. пл. 216° (разл.); ацетат, т. пл. 170° (разл.; из сп.-петр. эф.); оксалат, т. пл. >260°; три-АП, т. пл. 185—186° (разл.). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °C): Пб, 213 (разл.) [вторая форма, т. пл. 195° (разл.), ацетат, т. пл. 180° (разл.), безапат, т. пл. ~160° (разл.; из сп.-петр. эф.)]; в, 220 (разл.; из сп.); г, 244 (разл.); д, 226—228 (разл.). Моногидрат ацетата, т. пл. 252—253° (разл.). Кратковременным кипячением Пб с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают 5-ацетамидо-2-(N-ацетил-N'-метиламидиноимино)-3,4-дифенил-2Н-пиррол, т. пл. 211° (разл.; из бал.-петр. эф.). При аналогичной обработке Пд получают 1-[N'-(2-ацетимидо-3,4-дифенил)-2,4-пирролил-5]-амидино-пиперидин, т. пл. 227° (из бал.). Р-р 0,5 г Пв в смеси спирта и CH<sub>3</sub>COOH разбавляют водой, приливают конц. р-р 1 г NaNO<sub>2</sub>, выдерживают 5 дней при 0—5° и отделяют 4,45 г нитрата VIIа, т. пл. 204—206° (разл.; из сп.-петр. эф.), из которого выделяют VIIв; моногидрат, т. пл. 249—250° (разл.; из сп.). Аналогично (10 дней при 0—5°, затем 7 дней при ~20°) из Пд получают нитрат VIIд, т. пл. 200° (разл.) и основание VIIд, т. пл. 253—255° (разл.; из сп.). Нитрат VIIд гидролизуются при попытках кристаллизации и образует гидраты, не имеющие отчетливых точек плавления. 10 г Па и 30 мл V нагревают до начала р-ции, по окончании которой смесь разбавляют спиртом и получают 9,8 г VIIа, т. пл. 253,5—255° (разл.; из сп.); или к р-ру 0,5 г Na и 2,5 мл V в спирте добавляют 5,5 г I, смесь перегоняют 30 мин. при 100°, приливают CH<sub>3</sub>COOH и получают 1,6 г VIIа. Аналогично синтезируют VIIб, т. пл. 284° (разл.; из 2-метоксизацетата). Смесь 8 г гуанидина, 9 г фталонитрила и 100 мл CH<sub>3</sub>OH выдерживают 7 дней при 37° и отделяют 8,9 г IX, т. пл. 183° (разл.); моногидрат, т. пл. 192° (разл.); безапат, т. пл. 194—194,5° (из сп.); ацетат, т. пл. 190,5—192°; три-АП, т. пл. 164° (из бал.-петр. эф.). I и IV и I и V кипятят 1 мин., разбавляют спиртом и получают 0,7 г VI, т. пл. 169—170,5°; или к горячему р-ру 0,3 г Na в 200 мл спирта добавляют 3 г I, приливают 4,5 мл V в спирте, кипятят 45 мин., смешивают с водн. CH<sub>3</sub>COOH и отделяют VI. Приведены подробные спектральные характеристики, кривые УФ-спектров и потенциометрич. титрования синтезированных соединений.

Д. Витковский  
5Ж184. Красители, содержащие индолный цикл. II. Трициклические пентаметицилины. II. Трициклические триметицилины. Majer J. R. Dyes containing the indole ring. I. Trinuclear pentamethincyanines. II. Trinuclear trimethincyanines, «Tetrahedron», 1960, № 1-2, 106—110, 111—115 (англ.). I. Триметицилины (I), синтезированные описанным ранее методом (см. Cook A. H., Majer J. R., J. Chem. Soc., 1944, 468) или взаимодействием ацетатов апетилевоных альдегидов и индолов с незащ. β-положением и NH-группой конденсированы с гетероциклич. или гомоциклич. алдетидами в трициклич. красители. Описан простой способ получения несимметричных I. 2,19 г дифенилпрола и 0,6 г диэтилацетата *N*-пропаргилового альдегида (II R = H) кипятят в 10 мл CH<sub>3</sub>COOH, добавляют 0,81 мл 50%-ной HBr и отделяют 1,1 г бромид бис-(3,5-дифенилпиррол)-I, т. пл. 260° (из хлф.). Аналогично получают бромиды следующих I (указаны изомеры в-ва, продукт, т. пл. в °C): 2-метил-3-карбоксо-фенилпиррол (III), II (R = H), бис-2-(3-фенил-4-карбоксо-5-метилпиррол)-I, 200 (из HCOOH); 2-фенил-о-хлорфенилпиррол, II (R = CH<sub>3</sub>), бис-2-(3-о-хлорфенил-5-фенилпиррол)-α-метил-I, 158 (из CH<sub>3</sub>COOH); 2-метил-3-карбоксо-2-фенилпиррол, II (R = CH<sub>3</sub>), бис-(3-фенил-4-карбоксо-5-метилпиррол)-α-метил-I, 191 (из HCOOH); 2-фенил-4-*n*-азисилпиррол, II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), бис-2-(3-*n*-азисил-5-фенилпиррол)-α-фенил-I, 240 (из CH<sub>3</sub>COOH); III, II (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), бис-2-(3-фенил-4-кар-





бавляют 1,5 г Na и 10 мл спирта, кипятят 1 час, осадок пересаживают из 0,5%-ного р-ра NaOH разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают VI, выход 73,5%, т. пл. 161–161,5° (из бал. и сп.-воды). 0,8 г VI в 40 мл 5%-ного р-ра NaOH ацилируют  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 20°, получают VII, выход 86%, т. пл. 165–166° (из сп.-воды). 0,8 г VI, 0,8 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 12 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 3 часа, прибавляют 40 мл воды, получают VIII, выход 11%, т. пл. 104–105° (из сп.). Приведены ИК-спектры I–III, V–VIII.

Л. Яхонтов

**5Ж186. Стереохимия азотистых гетероциклов. VII. О получении *цис*- и *транс*-изомеров 2,5-диметилпиридина и их кристаллических соединений с хлористым цинком.** Соколов Д. В. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 3, 826–830.—Изучено восстановление 2,5-диметилпиридина-4 (I) по р-ции Кижнера и восстановление хлоридрата (XI) I по р-ции Клемменсена. При этом из I получается *транс*-2,5-диметилпиридин (II), а из XI образуется *цис*-2,5-диметилпиридин (III). Восстановление XI гранулированным Zn в HCl-к-те приводит к II. Образование из XI I обоих изомеров II и III показывает, что XI I, очевидно, существует в водн. р-ре в виде двух конформаций, изомеризующихся друг в друга и находящихся в состоянии равновесия. 30 г I, т. кип. 78°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4660, [XI, т. пл. 142–143° (из хлф.)] и 25 г 85%-ного  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выдерживают 3 часа при ~20°, нагревают 30 мин. при ~100° и разгонкой выделяют 11,1 г гидразона I (Ia), т. кип. 100–101°/4 мм, т. пл. 73–74°. После отгонки Ia остается азин, выход 14 г, т. кип. 150–151°/4 мм, т. пл. 144–145° (из бал.). Из 9 г Ia нагреванием с 10 г KOH (180°, 7 мин.) получают 5 г II, т. кип. 131–132°/736 мм,  $n_D^{20}$  1,4430,  $d_4^{20}$  0,8306; производное с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ , т. пл. 78–80° (осажден из горячего  $\text{C}_6\text{H}_5$  лигроном); XI, т. пл. 197–198° (из ацетона). 38 г XI I нагревают 14 час. с амальгамированным Zn (из 100 г Zn-пыли) и 100 мл конц. HCl; из фильтрата через 2 недели хранения при т-ре от –10 до –15° выделялась соль (XI II) $_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ , выход 16,2 г, т. пл. 157,5–159° (из безводн. сп.). Из водн. р-ра 15 г этой соли действием NaOH выделено 5,5 г III, т. кип. 143,5–144°/729 мм,  $n_D^{20}$  1,4667,  $d_4^{20}$  0,8707; производное с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ , т. пл. 117–119° (осаждено из горячего бензола лигроном); XI, т. пл. 133–134° (из сп.-эф.). 40 г XI I нагревают с 120 г гранулированного Zn и HCl-к-той до полного растворения Zn, упаривают и через 2 дня отделяют (XI II) $_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ , выход 7,2 г, т. пл. 122–123° (из сп.-эф.). 7 г этой соли обрабатывают 30%-ным NaOH и получают 3 г II, т. кип. 135–136,5°/751 мм,  $n_D^{20}$  1,4450,  $d_4^{20}$  0,8345; XI, т. пл. 194–195°. Завышенные константы II, синтезированного таким путем, по-видимому, объясняются наличием примеси III. Из маточного р-ра от (XI II) $_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  выделены 6,7 г неочищ. III и 6 г I. 2 г II нагревают 1 час при ~100° с 1,6 г 33%-ного  $\text{CH}_2\text{O}$  и 0,96 г 85%-ной HCOOH и выделяют 1,3 г *транс*-1,2,5-триметилпиридина, т. кип. 143–144°/736 мм,  $n_D^{20}$  1,4405,  $d_4^{20}$  0,8208; XI, т. пл. 221–222° (из сп.-эф.); шикрат, т. пл. 176–177° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 2 г III синтезируют *цис*-1,2,5-триметилпиридин, выход 1,4 г, т. кип. 151–152°/736 мм,  $n_D^{20}$  1,4590,  $d_4^{20}$  0,8570, темнеет при хранении; XI, т. пл. 153–154° (из сп.-эф.); шикрат, т. пл. 131–132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Сообщение VI см. РЖХим, 1960, № 19, 77374.

Г. Браз

**5Ж187. Стереохимия азотистых гетероциклов. VIII. Бензольные эфиры изомеров 2-метил-4-оксидеагидрохинолина и 1,2-диметил-4-оксидеагидрохинолина. Новые анестезирующие соединения.** Соколов Д. В., Литвиненко Г. С., Хлуднева К. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 3, 831–838.—Из пяти рацемич. изомеров 2-метил-4-оксидеагидрохинолина: с т. пл. 133–134° (I) [хлоридрат (XI), т. пл. 270–271°], с т. пл. 127–128° (II) (XI, т. пл. 197–198°), с т. пл. 143–144° (III) (XI, т. пл. 310–312°), с т. пл. 157–158° (IV) (XI, т. пл. 247–248°) и с т. пл. 114–115° (V) (XI, т. пл. 278–279°)

(см. РЖХим, 1960, № 13, 51860) нагреванием с избытком формалина и 90%-ной HCOOH синтезированы соответствующие изомеры 1,2-диметил-4-оксидеагидрохинолина (Ia–Va). Нагреванием XI I–IV и XI Ia–Va, с избытком  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  до превращения выделения HCl с последующей обработкой водн. р-ра продукта р-ции эфиром и затем поточным получены бензоаты I–IV (Ib–IVb) [бензоат V (Vb) синтезирован как описано ранее (см. РЖХим, 1960, № 15, 61463)] и бензоаты Ia–Va (Iv–Vv). Для синтезированных соединений приведены следующие данные [перечислены полученные в-во, продолжительность метилирования в мин. или т-ра, при которой произведено бензоилирование в °C, выход в %, т. пл. в °C т. пл. в °C XI (из безводн. сп.) и шикрата]: Ia, 30, 93,5, 116–117 (из ацетона), 238–239, 149–149,5 (из безводн. сп.); IIa, 20, 92,5, 148–149 (из ацетона), 257–258, 175–176 (из безводн. сп.); IIIa, 45, 90,2, 87–88 (из петр. эф.), 173–175, 140–141 (из безводн. сп.); IVa, 25, 79,2, 130–131 (из ацетона), 150–151, 192–193 (из сп.); Va, 25, 80, 99–100 (из петр. эф.), 192–194 (из безводн. сп.-эф.), 149–151 (из сп.); Ib (т. кип. 170–171°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5396,  $d_4^{20}$  1,0889), 183–190, 84,6, —, 283–284, 208–209 (из сп.); IIb, 197–198, 64, 77–78 (из петр. эф.), 269–271, 256–257 (из безводн. сп.); IIIb, 190–193, 53,6, 87–87,5 (из петр. эф.), 270–272, 240–241 (из безводн. сп.); IVb (т. кип. 166–167°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5380,  $d_4^{20}$  1,0874), 197–199, 83,5, —, 214–215, 271–273 (из ацетона); Vb, 135–140, 50,2, 75–76 (из петр. эф.), 304–305 (из сп.), 216–217 (из сп.); Ib, 160–165, 99, 62–63 (из ацетона), 269–270, —; IIb (т. кип. 148–149°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5417,  $d_4^{20}$  1,0844), 160–165, 84, 41–42, 204–205, 233–234 (из сп.); IIIb (т. кип. 165–167°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5380,  $d_4^{20}$  1,0702), 145–150, 97, —, 217–218 (из сп.-эф.), 192–193 (из сп.); IVb (т. кип. 165–168°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5368,  $d_4^{20}$  1,0723), 140–145, 87, —, — (гипероскопич., из безводн. сп.-эф.), 212–213 (из ацетона); Vb, 150–155, 96, 57–58 (из петр. эф.), 232–234 (из сп.).—Приведены данные о токсичности в анестезирующем действии XI Ib–Vb и XI Iv–Vv в сравнении с новокаином, кокаином и дикаином.

Г. Браз

**5Ж188. Изучение производных 1-алкилпиридина-2. I. Реакция Зандмейера для 1-фенэтил-4 (или 5)-аминопиридина-2. II. Дипольные моменты 1-фенэтилпиридинов-2. III. Окисление 1-фенэтил-3-феноксис-(3-циан или 3-бром)-пиридиниевых солей.** Tomisawa Hiroshi. «Якугакку заасси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 9, 1167–1169, 1170–1173, 1173–1176 (японск.; рез. англ.).—I. По методу Сугасва (Якугакку заасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1942, 62, 7; 1951, 71, 1159; 1952, 72, 192) получены 1-фенэтил-5-аминопиридин-2 (I) и 1-фенэтил-4-аминопиридин-2 (II). По р-ции Зандмейера из диазотированного I (устойчив в конц. минер. к-тах) получены 5-хлор-, 5-бром-, 5-нитро- и 5-циано-1-фенэтилпиридин-2 (III–VIII). 5-оксипроизводное получить не удалось. Диазотированный II неустойчив и разлагается по р-ции с медными солями, из него удалось получить только 4-хлор-1-фенэтилпиридин-2 (VIII), при диазотировании II в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  удалось получить 4-оксис-1-фенэтилпиридин-2 (IX). 56,9 г фенэтилбромид и 44 г 4-карбометоксипиридина в 30 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 4 часа, отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 1-фенэтил-4-карбометоксипиридинийбромид (X), выход 82%, т. пл. 102–103° (из ацетона-гексана). К р-ру 23,7 г X в 100 мл воды при охлаждении льдом добавляют 10 мл калия р-р 122 г  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 360 мл воды, а затем медленно добавляют р-р 35 г KOH в 35 мл воды, оставляют при ~20°, через 24 часа нагревают 2,5 часа при 50°, фильтрат подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , получают 1-фенэтил-4-карбометоксипиридин-2 (XI), выход 69%, т. пл. > 260° (из сп.). Р-р 35,5 г 1-фенэтил-5-карбометоксипиридина-2 в 300 мл абс. спирта при кипячении насыщают сулемой HCl, кипятят 3 часа, получают хлоридрат (XI), из которого обычным путем выделяют 1-фенэтил-5-карбометоксипиридин-2 (XII).

пиридон-2 (XII), выход 95,4%, т. пл. 55–56° (из ацетона); аналогично из XI получают 1-фенил-4-карбонилпиридон-2, выход 92%, т. пл. 102–104° (из ацетона). 13,3 г XII, 2 моля  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и 22 мл спирта кипятят 4 часа, упаривают в вакууме, получают 1-фенил-4-карбонилпиридон-2, выход 95% [хлоридат, т. пл. 252° (разл.; гидрат, из воды)]; к р-ру 10 г последнего в 300 мл 5%-ной HCl при охлаждении льдом добавляют насыщ. р-р  $NaNO_2$ , добавляют мочевины, извлекают  $C_6H_6$ , нейтрализуют 10%-ным  $Na_2CO_3$ , к высушенному бензольному р-ру добавляют 3 г бензилового спирта, кипятят 3 часа, получают 1-фенил-5-бензидиазопиридон-2, выход 78%, т. пл. 134° (из ацетона); 6,5 г полученного продукта кипятят 4 часа с 100 мл  $CH_3COOH$  и 50 мл 20%-ной HCl, отгоняют паром, остаток выпаривают в вакууме досуха, получают XI, выход 86%, т. пл. 203–205° (разл.; гидрат, из ацетона). Аналогично вышеописанному получают (даны в-во, выход в %, т. пл. в °C): 1-фенил-4-карбонилпиридон-2, 90, 191–193 (разл.; из  $H_2O$ ); 1-фенил-4-бензидиазопиридон-2, 85, 144–145 (из ацетона); XI, 61, 166–169 (разл.; из  $H_2O$ ); 1 г XI в 10 мл конц. HCl диазотируют при охлаждении насыщ. р-ром 0,3 г  $NaNO_2$ , избыток  $HNO_2$  снимают мочевиной, добавляют 1,1 г  $Cu_2Cl_2$  и 200 мл конц. HCl, оставляют при ~20°, через 24 часа нейтрализуют  $Na_2CO_3$ , извлекают  $CHCl_3$ , разгоняют выделяют III, выход 53%, т. кип. 160–180°/0,1 мм, т. пл. 122–123° (из изопропилового эф.). Аналогично III из 1,3 г I в 25 мл конц. HBr, 0,37 г  $NaNO_2$  и  $Cu_2Br_2$  в 20 мл конц. HBr получают IV, выход 52%, т. кип. 190–230° (в бане)/0,02 мм, т. пл. 114–115° (из изопропилового эф.). 0,3 г диазотируют 0,1 г  $NaNO_2$  в смеси 10 мл конц.  $H_2SO_4$  и 10 мл воды, после разложения избытка  $HNO_2$  добавляют 0,18 г KI, через 24 часа нейтрализуют  $Na_2CO_3$ , извлекают  $CHCl_3$ , остаток после удаления р-рителя растворяют в  $C_6H_6$ , фильтруют через  $Al_2O_3$ , получают V, выход 45%, т. пл. 119–121° (из изопропилового эф.). 0,3 г в смеси  $HNO_3$  (d 1,42) и 7 мл воды диазотируют обычно, используя 1 г  $NaNO_2$ , добавляют катализатор из йодата калия, J. Pharm. Soc. Japan, 1951, 71, 23) из 5 г кристаллич.  $CuSO_4$ , 5 г  $Na_2SO_4$  и 6 г  $NaNO_2$ , через 24 часа извлекают  $C_6H_6$ , аналогично V выделяют VI, выход 44%, т. пл. 155–158° (из ацетона-гексана). 1 г в 20 мл 10%-ной HCl диазотируют обычно, используя 0,6 г  $NaNO_2$ , подщелачивают  $Na_2CO_3$ , добавляют 1 г  $Cu_2(CN)_2$  (из 12,5 г кристаллич.  $CuSO_4$ ), через 24 часа извлекают  $CHCl_3$ , получают VII, выход 30%, т. кип. 185–210° (в бане)/0,02 мм, т. пл. 144–146° (из ацетона). Аналогично III из II получают VIII, выход 36%, т. кип. 160–180° (в бане)/0,04 мм, т. пл. 101–103° (из гексана). 0,3 г II в смеси 10 мл конц.  $H_2SO_4$  и 10 мл воды диазотируют обычно, используя 0,1 г  $NaNO_2$ , через 24 часа нейтрализуют  $Na_2CO_3$ , извлекают  $CHCl_3$ , получают IX, выход 80%, т. пл. 202–204° (из  $CH_3OH$ ).

II. Сняты дипольные моменты (D) для 4- и 5-замещ. пиридонов-2. Полученные результаты подтвердили предположение Тацуно о соотношении величин D для 4- и 5-замещ. пиридонов-2. Измерение D предложено как критерий для установления структуры пиридонов, образующихся при окислении 1-алкилпиридиневых солей посредством  $K_3Fe(CN)_6$ . В  $C_6H_6$  найдены (даны в-во, D): 1-фенилпиридон-2, 4,18–4,26; III, 3,24; IV, 3,36; V, 3,56; VI, 3,54; VII, 3,66; VIII, 5,86.

III. Проведено окисление посредством  $K_3Fe(CN)_6$  1-фенил-3-феноксипиридинбромид (XIII), 1-фенил-3-пиридинбромид (XIV) и 1-фенил-3-пропиридинбромид (XV). На основании величин D (см. выше) полученным в-вом пиридина строение 1-фенил-3-феноксипиридон-2 (XVI), 1-фенил-3-пиридон-2 (XVII) и соответственно 1-фенил-3-бромпиридон-2 (XVIII). Р-р 7 г 3-феноксипиридина (XIX) и 1 г фенилбромид в 15 мл спирта кипятят 15–16 час., р-ритель удаляют в вакууме, добавляют  $C_6H_6$ , полу-

чают XIII, выход ~100%, т. пл. 155–156° (из ацетона-гексана); аналогично получены: XIV (р-ритель  $C_6H_6$ , кипячение 20 час.), выход ~100%, т. пл. 208° (разл.; из ш.); XV ( $C_6H_6$ , кипячение 15 час., 100°, 6 час.), выход 3 г (из 5,7 г 3-бромпиридина), т. пл. 149° (из сп. бэл.). К р-ру 3,8 г  $K_3Fe(CN)_6$  в 100 мл воды при охлаждении льдом добавляют по каплям р-р 8 г KOH в 20 мл воды, постепенно добавляют 3 г XIII, 100 мл  $C_6H_6$ , нагревают 2–3 часа при 50°, получают XVI, выход 30%, т. кип. 200–240° (в бане)/0,04 мм, т. пл. 121–123° (из ацетона). Окисляют XIV аналогично X (см. выше) и полученную смесь извлекают  $C_6H_6$ , получают XVII, выход 95%, т. пл. 115–116° (из изопропилового эф.); также (извлекают смесь  $C_6H_6$  через ~12 час.) из XV получают XVIII, выход 73,5%, т. пл. 139,5–140° (из ацетона). Получены D (даны в-во, D): XVI, 5,08; XVII, 7,35–7,45; XVIII, 5,24; XIX, 2,99. Л. Я. 5Ж189.

Исследования в ряду пиридина. IV. К электролитическому восстановлению пиридинкарбоновых кислот. Ferles M., Prystaš M. Untersuchungen in der Pyridinreihe. IV. Beitrag zur elektrolytischen Reduktion der Pyridincarbonsäuren. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1959, 24, № 10, 3326–3334 (нем.; русск.). При электролитич. восстановлении пиридиновой к-ты (I), этиловых эфиров-I (Ia) и никотиновой к-ты (II), метилсульфата 1-метил-2-карботоксимпиридина (III) получают к-ты и метильные производные пиридина с полностью или частично восстановленным ядром. Р-р 61,3 г Ia в 100 мл 35%-ной  $H_2SO_4$  кипятят, отгоняют спирт, р-р смешивают с 40 мл 35%-ной  $H_2SO_4$  и 110 мл 39%-ной  $H_2SO_4$ , восстанавливают (на свинцовых электродах при 20° с плотностью тока 7,4 а/дм<sup>2</sup>), фильтруют, катодит подщелачивают  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  и перегоняют с паром, дистиллят нейтрализуют 38,3 мл 5,6 н. HCl, упаривают, остаток растворяют в 30 мл воды и 10 мл 5,8 н. HCl и после охлаждения добавляют по каплям насыщ. р-р 16 г  $NaNO_2$ , через 3,5 часа экстрагируют эфиром; кислый слой подщелачивают, перегоняют с паром, нейтрализуют HCl-к-той, получают 2-метилпиридин (IV), выход 18,9%; эфирный р-р упаривают, остаток кипятят 2 часа с 75 мл 20%-ной HCl, подщелачивают, перегоняют с паром, дистиллят нейтрализуют, получают с выходом 18% основания, т. пл. 120–121°; 340 мг последнего нейтрализуют 0,5 н. HCl, гидрируют в присутствии 20 мг PtO<sub>2</sub> и выделяют в виде пикрата (ПК) 2-метилпиридина (V), т. пл. 132° (из воды). Из 6,75 г основания (с т. пл. 120–121°) получают ПК 2-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (VI), т. пл. 158°. Основание, полученное из VI, нейтрализуют 0,5 н. HCl, упаривают досуха, остаток нагревают с 1,5 г параформальдегида до 195° 3 часа, смешивают с водой, подщелачивают и перегоняют с паром, дистиллят нейтрализуют, встряхивают 1 час с л-толуолсульфохлоридом и 10 мл 40%-ного KOH, перегоняют с паром, дистиллят нейтрализуют 0,5 н. HCl, получают в виде ПК 1,2-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (VII), т. пл. 227° (из воды). Остаток, полученный после перегонки с паром катодита, освобождают от Ba, упаривают в вакууме, 12 г остатка кипятят с 150 мл насыщ. спирт. р-ром HCl, отгоняют спирт, добавляют к остатку аммиачный р-р  $CHCl_3$ , после отгонки получают 250 мл смеси эфиров, т. кип. 90–93°/10 мм, гидролизуют и хроматографируют на бумаге, выделяют никотиновую к-ту (VIII) (R<sub>f</sub> 0,82) и бамбака (IX) (R<sub>f</sub> 0,89). 50,3 г Ia в 100 мл 35%-ной  $H_2SO_4$  электролитически восстанавливают, обрабатывают аналогично вышеописанному. Получают вторичные амины в виде нитрозаминов, которые кипячением с HCl (к-той) переводят в основания, нейтрализуют, перегоняют с паром, получают смесь оснований с выходом 17,6%, т. кип. 117–118°. Небольшое кол-во последней нейтрализуют HCl (к-той) и гидрируют над 20 мг PtO<sub>2</sub>, выделяют V; из остального кол-ва смеси выделяют VI, выход 16,1%; из VI аналогично вышеописанному получают VII. Из кисло-



го слоя после отделения нитрозаминнов выделяют IV. После перегонки с паром католиита остаток обрабатывают (см. выше), получают VIII, IX и I. 51 г Ia смешивают с 42,6 г диметилсульфата, выдерживают 5 дней, растворяют в 250 мл 39%-ной  $H_2SO_4$  и р-р электролитически восстанавливают, катодит подщелачивают  $Ba(OH)_2$ , перегоняют с паром, дистилят нейтрализуют, упаривают и встряхивают с 7,5 г бензоилсульфохлорида и 20 мл 20%-ной KOH, перегоняют с паром, нейтрализуют, упаривают, смешивают с 20 мл 0,5 M р-ра Br в HBr (к-те), полученный сироп растворяют в воде, перемешивают с 1 г Zn, подщелачивают, перегоняют с паром, дистилят упаривают и восстанавливают с 30 мг  $PtO_2$ , получают ПК 1,2-диметилпиперидина (X), т. пл. 235°. Из р-ра после перегонки католиита получают 1,2 г смеси эфиров, т. кип. 98–102°/13 мм, 271 мг которой в 10 мл  $CH_3OH$  гидрируют над 15 мг  $PtO_2$ , фильтрат упаривают и 2 часа кипятят с 2 мл 20%-ной HCl, получают хлоридат N-метил-VIII (XI), т. пл. 205° (из сп.-эф.). Смесь с т. кип. 98–102°/13 мм кипятят с HCl, хроматографируют на бумаге, получают XI ( $R_f$  0,85) и N-метил-IX ( $R_f$  0,88). 12,6 г йодметилата Ia в 40 мл  $CHCl_3$  прибавляют по каплям в суспензию из 4 г  $LiAlH_4$  в 300 мл эфира, кипятят 6 час., смешивают с 4 мл воды, 4 мл 15%-ной NaOH и 12 мл воды, фильтруют, из фильтрата получают 1-метил-2-оксиметил-1,2,3,6-тетрагидропиридин (XII), выход 43,8%, т. кип. 78°/9 мм; йодметилат, т. пл. 255° (из сп.). 570 мг XII в 10 мл спирта восстанавливают над 30 мг  $PtO_2$ , получают 1-метил-2-оксиметилпиридин (XIII), выход 68,7%, т. кип. 85°/9 мм; ПК, т. пл. 158–159° (из сп.). 2 г 2-оксиметилпиридина (XIV) в 25 мл смеси  $CH_3OH$  и  $C_6H_6$  (2:3) в 10 г  $CH_3I$  кипятят 1 час, получают йодметилат XIV, выход 60%, т. пл. 153° (из  $CH_3OH-C_6H_6$ ). 1,5 г последнего в 10 мл 50%-ного  $CH_3OH$  гидрируют над 100 г  $PtO_2$ , получают в виде ПК XIII. 36 г йодметилата Ia в 300 мл абс. спирта смешивают за 20 мин. с 8,4 г  $NaBH_4$ , перемешивают, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, смешивают с  $Na_2CO_3$ , экстрагируют эфиром, получают этиловый эфир N-метил-IX, выход 54%, т. кип. 88–92°/9 мм; 263,5 мг последнего в 10 мл спирта гидрируют над 30 мг  $PtO_2$ , получают XI. Этиловый эфир 1-метил-IX гидролизуют  $Ba(OH)_2$ , удаляют Ba, упаривают р-р, остаток растворяют в HCl (к-те), упаривают, получают N-метил-IX, т. пл. 160° (из сп.-эф.). 1,27 г этилового эфира N-метил-IX в 50 мл эфира прибавляют в суспензию 0,6 г  $LiAlH_4$  в 20 мл эфира, перемешивают 15 мин., смешивают с 0,6 мл воды, 0,6 мл 15%-ной NaOH и 1,8 мл воды, осадок фильтруют, из фильтрата получают XII, выход 44%, т. кип. 78°/9 мм. 2,37 г XII прибавляют по каплям при охлаждении льдом к 10 мл  $SOCl_2$ , кипятят 1 час, выпаривают дсуха, остаток растворяют в 25 мл  $CHCl_3$ , кипятят 6 час. с 2,5 г  $LiAlH_4$  в 100 мл эфира, получают VII. 11 г этилового эфира N-метил-IX в 60 мл эфира оставляют на 24 часа с 7 г  $BrCN$  в 50 мл эфира, 1 час кипятят, эфирный р-р отделивают, встряхивают с 1 н. HCl, водой и р-ром  $NaHCO_3$ , перегоняют, получают этиловый эфир 1-циан-1,2,3,6-тетрагидропиколиновой к-ты, выход 28,1%, т. кип. 120°/2 мм, 1 г которого кипятят 3 часа с 20 мл 2,5 н. HCl (к-той), выпаривают, остаток 5 час. кипятят с 100 мл спирта. р-ра HCl, упаривают, остаток смешивают с аммиачным р-ром  $CHCl_3$ , фильтруют, упаривают в вакууме, получают этиловый эфир 1,2,3,6-тетрагидропиколиновой к-ты, выход 35,2%, т. кип. 95°/15 мм. 151 г II в 250 мл 50%-ной  $H_2SO_4$  восстанавливают электролитически (обработку см. выше), получают 2 фракции: 2 г, т. кип. 124°/740 мм, в 11,2 г, т. кип. 124–126°/740 мм. Обе фракции объединяют и 419 мг нейтрализуют и восстанавливают над 20 мг  $PtO_2$ , получают в виде ПК 3-метилпиперидин, т. пл. 137° (из сп.); из негидрированного остатка получают ПК 3-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (XV), т. пл. 186° (из этилацетата), и 3-метил-1,2,5,6-тетрагид-

ропиридина, т. пл. 159°; из маточного р-ра от пиридина удаляют р-ритель, остаток подщелачивают р-ром  $Na_2CO_3$  и перегоняют с паром, нейтрализуют дистилят, упаривают дсуха и остаток смешивают с 0,5 M р-ром  $Br_2$  в HBr (к-те), получают бромгидрат 3-метилпиперидина, т. пл. 161° (из сп.). Из р-ра, полученного после отгонки с паром щел. католиита, удаляют Ba, упаривают, смешивают с 50 мл конц. HCl, получают 7,5 г XI гувацина, т. пл. 309° (из воды). 1,8 г 1,3-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиридина, полученного при электролитическом восстановлении метилсульфата 3-карбонилпиридина в 35 мл эфира, смешивают с 1,2 г  $BrCN$  в 40 мл эфира, через 24 часа отделивают эфирный р-р, встряхивают с HCl, получают 1-циан-3-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридин, выход 29,9%, т. кип. 112°/9 мм, который переводят кипячением 4 часа с 20%-ной HCl в XV; ПК, т. пл. 187°. Сообщение III см. РЖХим, 1968, № 10, 34889.

**5Ж190.** Получение альдегидов пиридинкарбоновых кислот. Schreiber Jifi. *Pipridine aldehyde* *rutidinu*. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 51–56 (чешск.). Обзор. Библ. 109 назв.

**5Ж191.** Химическая структура гидразида изоникотиновой кислоты и его значение в качестве антибактериального средства. Сюй Кай-кунь. «Яоско тубао. Yaohue tongbao», 1960, 8, № 4, 215–218 (кит.). Обзор. Библ. 32 назв.

**5Ж192.** Некоторые реакции 2,6-дизамещенных 4-пиранов и тиопиранов. Mohamed A. Elkashef. Michael H. Nosseir. Some reactions of the 2,6-disubstituted 4-pyrones and -thiopyrones. «Аль-маджалат аль-мысерийат ильм аль-химия, Egypt—Chem», 1959, 2, № 2, 355–358 (англ.). В ходе работы синтезированы производные 4-пирана и тиопирана

$RC=CHC(=X)CH=C(R')Y$  (I  $R=R'=CH_3$ , II  $R=R'=C_6H_5$ , III  $R=C_6H_5$ ,  $R'=n-CH_3OC_6H_4$ , IV  $R=R'=n-CH_3OC_6H_4$ , V  $R=C_6H_5$ ,  $R'=n-BrC_6H_4$ ; выход а X = Y = O; б X = S, Y = O; в X = NONH, Y = O; X = O, Y =  $CH_3N$ ; д X = O, Y =  $C_2H_5N$ ; е X = S, Y =  $CH_3N$ ; ж X = S, Y =  $C_2H_5N$ ; з X = O, Y = NONH). Действием  $P_2S_5$  на соответствующие 4-пираны в кипящем сухом  $C_6H_6$  получены IIб, т. пл. 180° (из сп.), Vб, т. пл. 173° (из petr. эф.), IIв и IVв. Обработкой N-алкиламидами I–IVа, б переведены в соответствующие пиридоны или тиопиридоны, бромирование которых в различных условиях приводит к 3,5-дибромзамещ. (указаны в-во, т. пл. в °C, т. пл. в °C пиридина и дибромид): Iг, 110 (из сп.), 196, 308; д, 72 (из бал.), 191, 248; е, 268 (из сп.), —, —; ж, 248 (из сп.), —, —; Iг, 187 (из лиг.), 220, 315; д, —, 200, 285; е, 298 (из сп.), —, —; ж, 210 (из сп.), —, —; IIг, —, 161, —; д, —, 200, —; е, 200 (из сп.), —, —; ж, 162 (из сп.), —, —; IVе, 225 (из сп.), —, —; ж, 220 (из сп.), —, —. Iг и IIг не гидролизуются 10%-ной HCl (к-той), не реагируют с  $C_6H_5MgBr$  и реагентами на СО-группу. Также не удалось получить реактив Гриньяра из соответствующих дибромидов и провести их каталитическое восстановление. Р-ция соответствующих 4-пиранов с  $NH_3$  приводит к образованию IIз, т. пл. 161° и IIз, т. пл. 185°, в то время как их тиоаналог дает оксимы IIв, т. пл. 196°, и IIв, т. пл. 178° (из сп.). Из IVв в тех же условиях получен IVа. При действии  $CH_3N_2$  IIб расщепляется до триметилendisulfидов, а IVв образует 2,2',6,6'-тетра-п-метоксифенил-4,4'-дипирилен (VI), т. пл. 271° (из бал.), получаемый также кипячением IVв в кислоте с Cu-бронзой. Попытки синтеза VI пиролизом IVв привели только к IVа. Аналогично получен 2,2'-дифенил-6,6'-ди-п-метоксифенил-4,4'-дипирилен, т. пл. 270° (из бал.). Взаимодействие IIб и IVб с  $(C_6H_5)_2CN_2$  и IVб с 9-диазофлуореном получили 4-бензгидриден-2,6-ди-п-метоксифенил-, т. пл. 210° (из сп.), 4-бензгидриден-2-фенил-6-п-метоксифенил-, т. пл. 153° (из сп.), и 4-флуорениден-2,6-ди-

п-метоксифенил-, т. пл. 145° (из бал.). Из р-ра, полученного после отгонки с паром щел. католиита, удаляют Ba, упаривают, смешивают с 50 мл конц. HCl, получают 7,5 г XI гувацина, т. пл. 309° (из воды). 1,8 г 1,3-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиридина, полученного при электролитическом восстановлении метилсульфата 3-карбонилпиридина в 35 мл эфира, смешивают с 1,2 г  $BrCN$  в 40 мл эфира, через 24 часа отделивают эфирный р-р, встряхивают с HCl, получают 1-циан-3-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридин, выход 29,9%, т. кип. 112°/9 мм, который переводят кипячением 4 часа с 20%-ной HCl в XV; ПК, т. пл. 187°. Сообщение III см. РЖХим, 1968, № 10, 34889.

н-метоксифенилтетрагидропиран, т. пл. 224° (из петр. эф.).  $C_8H_5MgBr$  переводит Па в  $\beta,\beta'$ -дифенил- $\alpha$ -фенилпропилен- $\alpha,\beta$ , т. пл. 124° (из петр. эф.); диоксим, т. пл. 145° (из петр. эф.). В тех же условиях Пб дает 2,2',6,6'-тетрафенил-4,4'-дипирилен, т. пл. 313°, переходящий при обработке  $SOCl_2$ , а затем водой в Па. В-во IVb превращается в IVa непосредственно под действием  $C_8H_5MgBr$ .  $H_2O_2$  окисляет тиопираны до соответствующих пиранов, в то время как тиопираны с  $H_2O_2$  дают антидиро-N-оксипиридин-4-сульфо-кислоты.

С. Суминов  
5Ж193. К изучению пирило- и пиридинометивов. Wizinger Robert, Haldemann Walter. Zur Kenntnis der Pirylo- und Pyridinomethine. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1533—1541 (нем.).—Описан синтез некоторых 1-метил-2-фенилхинолинметивовых и флаволинометивовых красителей. Приведены данные о зависимости между хим. строением и цветом красителей и, в частности, о различном влиянии на цвет красителей бензольного цикла в конденсированной форме и в форме, расположенной в  $\alpha$ -положении фенильной группы. Смесь 0,4 г йодметилата 2-фенилхинолина, 0,4 г йодметилата 2-фениллепидина (I) и 8 мл пиридина нагревают 10 мин. на водяной бане, фильтруют, осадок растворяют в  $CHCl_3$  и разбавляют  $CCl_4$ , получают йодид бис-[4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-мометинцианина, т. пл. 253—254° (из сп.). Смесь 0,7 г I, 0,15 г ортомуравьиного эфира и 8 мл  $(CH_3CO)_2O$  (II) нагревают 15 мин. на водяной бане, получают йодид бис-[4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-триметинцианина, т. пл. 273—275° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Смесь 1,3 г I, 0,25 г пропаргилатацетата и 10 мл пиридина нагревают 20 мин. при 80°, охлаждают и прибавляют 100 мл воды, получают йодид бис-[4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-пентаметинцианина, т. пл. 251—253° (из сп.). К р-ру 0,5 г I в 10 мл пиридина прибавляют р-р 0,25 г глютакондиальдегид-бис-[N-метиланил]-хлорида в  $CH_3OH$ , нагревают до 40—50°, прибавляют 0,1 г  $CH_3ONa$  в 2 мл  $CH_3OH$ , получают йодид бис-[4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-гептаметинцианина, т. пл. 241—243° (из нитрометана). Смесь 10 г I и 6 г дифенилформамидина (III) помещают в нагретую до 120° масляную баню и нагревают в течение 45 мин. до 180°, получают йодид [4-(1-метил-2-фенилхинолин)]анилино-диметинцианина (IV, V основное). Р-р IV в горячем спирте подщелачивают 20%-ным  $NaOH$ , кипятят короткое время и разбавляют водой до появления мути, получают V, т. пл. 155—157° (из сп.). К р-ру V в горячем спирте прибавляют эквивалентное кол-во 30%-ной  $HClO_4$ , получают перхлорат IV, т. пл. 223—225° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Смесь 3 г перхлората 4-метилфлавилия (VI) и 2 г III нагревают 2 мин. при 150°, кипятят со 100 мл спирта, фильтруют и р-р разбавляют водой до появления мути, получают перхлорат [4-флавило]-[анилино]-диметинцианина (VII), т. пл. 214—215° (из сп.). Смесь 0,1 г VII, 0,1 г перхлората 1-метил-2-фениллепидина (VIII) и 10 мл пиридина нагревают до кипения, прибавляют 2 мл II и нагревают 30 мин. на водяной бане, получают перхлорат [4-флавило]-[4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-триметинцианина, т. пл. 298—300° (из  $CH_3OH$ -нитрометана). Смесь 0,3 г IV, 0,25 г йодметилата хиаладына и 15 мл II нагревают 20 мин. на водяной бане и обрабатывают эфиром, получают йодид [4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-[2-(1-метил-2-фенилхинолин)]-триметинцианина, т. пл. 247—249° (из  $CH_3OH$ -нитрометана). Аналогично из 0,7 г IV, 0,6 г перхлората 9,10-диметилакридиния (IX) и 20 мл II получают перхлорат [4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-[9-(10-метиалакридин)]-триметинцианина, т. пл. 230—253° (из нитрометана). Смесь 0,3 г IV, 0,3 г йодметилата лешидина и 10 мл II кипятят 15 мин. на водяной бане, получают йодид [4-(1-метил-2-хинолин)]-[4-(1-этилхинолин)]-триметинцианина, т. пл. 240—242° (из лед.  $CH_3COOH$  или нитрометана). Смесь 0,1 г 9-

метиленксантен- $\omega$ -альдегида (X), 0,15 г VIII и 5 мл II нагревают 45 мин. на водяной бане, охлаждают и прибавляют 4 мл лед.  $CH_3COOH$ , получают перхлорат [4-(1-метил-2-фенилхинолин)]-[9-ксантило]-триметинцианина, т. пл. 262—264° (из лед.  $CH_3COOH$ ). Смесь 0,1 г X, 0,15 г VI и 5 мл II нагревают 15 мин. до начала кипения, получают перхлорат [4-флавило]-[9-ксантило]-триметинцианина, т. пл. 251—253° (из нитрометана). Смесь 0,4 г VII, 0,3 г IX и 20 мл II нагревают до растворения, прибавляют 2 мл пиридина и нагревают 20 мин. на водяной бане, получают перхлорат [4-флавило]-[9-(10-метиалакридин)]-триметинцианина.

А. Травин  
5Ж194. Азотный аналог сесквифульвалена. Berson Jerome A., Evleth Earl M., Hamlet Zacharias. A nitrogen analog of sesquifulvalene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3793—3795 (англ.).—Взаимодействием йодметилата 2-бромпиридина с 2 экв Na-производного циклопентадиена синтезированы 2-циклопентадиенилиден-1-метил-1,2-дигидропиридин (I), выход 31%, выделенный в двух модификациях: т. пл. 56—57° и т. пл. 74,5—75°. ИК- и УФ-спектры которых идентичны. I дает бесцветные р-ры и образует нестойкий перхлорат, т. пл. 80° (разл.; из сл. этилацетата). Строение I подтверждено 1) синтезом из 2-пиридиллития и циклопентен-2-она, причем получен 2-(1-оксициклопентен-2-ил-1)-пиридин, т. пл. 34—35°, дегидратированный в I; 2) каталитич. гидрированием в 1-метил-2-циклопентилпиридин, т. пл. 141—142°, синтезированный гидрированием йодметилата 2-циклопентенилпиридина, т. пл. 109—110°, и 3) сопоставлением его  $\lambda$ (макс.),  $I_{gr}$  и  $pKa$  с соответствующими характеристиками синтезированных ранее бензо- и дибензопроизводных I. Строение 1—2,6-дихлорбензил- и 1-бензил-4-циклопентадиенилиден-1,4-дигидропиридинов, также являющихся аналогами сесквифульвалена, сомнительно.

М. Карапетян  
5Ж195. Синтез 4-(пиридил-2)-полистирола. Guivetchi Nasser, Houel Bertrand, Petit Jean. Sur une synthèse de poly-2-pyridyl-4-styrène. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 22, 3656—3657 (франц.).—К смеси 3 г полистироллития и 300 мл безводн. то-



луола прибавляют большой избыток пиридина, нагревают 8 час. при 110°, охлаждают, обрабатывают водой, осадок растворяют в 1 н.  $HCl$  и обрабатывают 2 н.  $NH_4OH$ , получают 4-(пиридил-2)-полистирол (I мономер) в виде желтого порошка. Действием пиридина на  $n$ -толуилитий синтезирован  $\alpha$ -( $n$ -толуил)-пиридин, т. кип. 230°/39 мм,  $n_D^{20}$  1,605. Приведен ИК-спектр I.

А. Травин  
5Ж196. Синтез азотсодержащих кетонв. IX. Ацилирование 1-(пиридил-2)-3-диметиламинопропана и 1-(пиридил-2)-1-фенил-3-диметиламинопропана. Raynolds Stuart, Levine Robert. The synthesis of nitrogen-containing ketones. IX. The acylation of 1-(2-pyridyl)-3-dimethylaminopropane and 1-(2-pyridyl)-1-phenyl-3-dimethylaminopropane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 5, 1152—1155 (англ.).—Ацилированием 1-(пиридил-2)-3-диметиламинопропана (I) и 1-(пиридил-2)-1-фенил-3-диметиламинопропана (II) эфирами карбоновых к-т с фенилнатрием (III) или фениллитием (IV) получают 2- $C_6H_4NCR(COR')CH_2CH_2N(CH_3)_2$  (V). Из 0,6 моля 2-пиридина, 0,6 моля  $\beta$ -диметиламиноэтилхлорида (VI) и 0,6 моля III в  $C_6H_6$  по описанному методу (см. сообщение VIII, РЖХим, 1960, № 23, 92369) получают I, выход 64%, т. кип. 97—99°/6 мм; из эквивалентных кол-в 2-бензилпиридина (VII), IV и VI получают II, выход 79%, т. кип. 128—129°/0,85 мм; пакрат, т. пл. 201—202° (из сп.); аналогично из VII.





описан-  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, па-  
5 мм, к  
м. конц.  
остаток  
ют эф.  
F/18 мм.  
уют при  
работы  
с, полу-  
%, т. пл.  
прибав-  
мл водн.  
ктивного  
атывают  
онку вы-  
а), упя-  
ота, по-  
Смесь  
кипяти-  
остаток  
влекают  
0—102°  
0,3 г X  
над P  
HCl и  
95%, P-  
над Pd  
(1,75 г)  
с, выход  
300 мл  
над 2 г  
и под-  
т. пл.  
гидри-  
бавляют  
6 час,  
м р-ром  
с, выход  
ат, т. пл.  
ацетатом  
с, выход  
ляют за  
вакууме,  
м, полу-  
т. пл.  
уют при  
XII, вы-  
абс. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
при 18°  
вакууме,  
пл. 162°  
дистил-  
й трубе,  
ают эф.  
мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>  
ру 1,6 г  
ставляют  
му р-ру  
и ~20°  
264—265°  
бавляют  
одн. р-ре  
хлор,  
HNO<sub>3</sub> и  
сильно 4%  
0°/13 мм.  
братати-  
с, остав-  
ивают в  
H, полу-  
т. пл.  
ением  
получают

XVII, выход 97%, т. кип. 158—160°/27 мм, т. пл. 109—110°.

А. Травин  
5Ж198. Продукты окисления амидов тиокарбон-  
ных кислот. Walter Wolfgang, Curtis Julius.  
Oxydationsprodukte von Thio-carbonsäureamiden.  
III. Oxydationsprodukte primärer Thioamide. «Chem.  
Ber.», 1960, 93, № 7, 1511—1517 (нем.).—Взаимодействием  
амидов тиокарбонных к-т с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> синтезированы S-  
окис общей ф-лы RC(=SO)NH<sub>2</sub> (I). Р-р трифтораце-  
тонитрила в эфире, содержащий 1 мл пиридина, на-  
сыщают 2,5 часа при —80° (ацетон-CO<sub>2</sub>) сухим H<sub>2</sub>S,  
оставляют при —80° на ~12 час. и удаляют эфир, по-  
лучают трифтортиоацетамид (II), выход 37%, т. пл.  
32—43° (из эф.). К р-ру 3,2 г хлоргидрата метиламино-  
ацетонитрила в 30 мл диоксана прибавляют 3 г три-  
этиламина в 10 мл диоксана и 4 капли пиридина, на-  
сыщают H<sub>2</sub>S, оставляют на несколько дней в  
рефрижераторе и обрабатывают р-ром HCl (газа) в  
эфире, получают хлоргидрат тиоамида саркозина  
(III), выход 60%, т. пл. 145—146° (из CH<sub>3</sub>OH-этилаце-  
тата и изопропанола-этилацетата). Смесь 2,5 г цикло-  
гексилцианида и 50 мл абс. спирта, в котором пред-  
варительно растворили 0,5 г Na, охлаждают до —10°,  
насыщают H<sub>2</sub>S, нагревают 6 час. при 90° под давле-  
нием, упаривают в вакууме, остаток растворяют в  
5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, промывают разб. HCl и водой, высушивают,  
упаривают до 2 мл и прибавляют 20 мл петр. эфира,  
получают амид циклогексантиокарбонной к-ты (IV),  
выход 6%, т. пл. 116°. Р-р 10 г п-нитробензонитрила в  
90 мл пиридина и 7 г триэтиламина насыщают 4 часа  
при —20° H<sub>2</sub>S, выпаривают на лед, фильтруют и осадок  
(8 г) извлекают CH<sub>3</sub>OH; из вытяжки выделяют п-  
аминотиобензамид (V), выход 27%, т. пл. 170—174°  
(из воды). К смеси 34 мл пергидрола и 4 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
прибавляют при т-ре не выше —15° (ацетон-CO<sub>2</sub>) 30 г  
сиропообразного тиоформамида, размешивают ~3 часа  
при т-ре не ниже —20°, фильтруют, осадок про-  
мывают при 20° CH<sub>3</sub>OH, объединенный фильтрат раз-  
бавляют петр. эфиром и оставляют на ~12 час. в  
рефрижераторе, получают I (R = H) (Ia), выход 8 г,  
т. пл. 96—97° (из ацетонитрила). К 50 мл насыщ.  
р-ра (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu в CH<sub>3</sub>OH, содержащего несколько  
капель CH<sub>3</sub>COOH, прибавляют 1 г Ia в 100 мл CH<sub>3</sub>OH,  
получают комплекс [HC(=SO)NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cu, выход 33,4%,  
т. разл. ~85°. К 0,305 г V прибавляют при охлажде-  
нии (35—40°) 2 мл CH<sub>3</sub>OH, содержащего 0,22 мл пер-  
гидрола, и упаривают до небольшого объема, полу-  
чают I (R = 4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), выход 67%, т. пл. 145° (из  
воды и смеси пиридин-бэл.-петр. эф.). 0,355 г п-ацета-  
минотиобензамид растворяют при нагревании в 8 мл  
CH<sub>3</sub>OH, охлаждают до 30°, прибавляют 0,3 мл пергид-  
рола, оставляют на 10 мин., прибавляют 12 мл воды и  
оставляют на 1 час при ~0°, получают I (R = 4-  
CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), выход 80%, т. пл. 172—174° (моного-  
гидрат). К р-ру 6,3 г амида тиоциколиновой к-ты (VI  
та) в 90 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 5,7 мл пергидрола,  
нагревают 10 мин. до 60°, упаривают в вакууме, остаток  
растворяют в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и разбавляют петр. эфиром,  
получают I (R = пиридил-2), выход 40%, т. пл.  
136—138° (из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-петр. эф.). Р-р 0,91 г амида 6-мет-  
ил-VI в CH<sub>3</sub>OH обрабатывают при 35—40° 1 мл пер-  
гидрола, получают I (R = 6-метилпиридил-2), вы-  
ход 50%, т. пл. 157—160° (из CH<sub>3</sub>OH). 5,5 г амида тио-  
эпоцинолиновой к-ты растворяют при нагревании в  
50 мл пиридина, охлаждают до 30°, прибавляют при  
т-ре не выше 60° 6,5 мл пергидрола и оставляют на  
3 часа в рефрижераторе, получают I (R = пиридил-4),  
выход 77%, т. пл. 177—179° (из пиридина). Ана-  
логично получают I (R = пиридил-3), выход 41%,  
т. пл. 132—134° (моногогидрат; из пиридина). Из тиобен-  
замида и фенилтиоацетамид тем же способом полу-  
чают описанные ранее I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и I (R =  
= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>). При окислении II, III, IV, амида п-ами-  
нобензилтиоуксусной к-ты и дитиооксамида образуют

ся в-ва, дающие цветную р-цию с FeCl<sub>3</sub>, которые не  
удалось выделить в индивидуальном состоянии. Для  
указанных выше I и амидов тиокарбонных к-т при-  
ведены значения R<sub>f</sub> в системах пиридин-амиловый  
спирт брожения — вода и n-бутанол — лед. CH<sub>3</sub>COOH —  
вода.

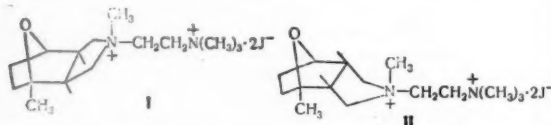
А. Травин  
5Ж199. Новые цианины. Сообщение I. Dickoré  
Karlfried, Kröhnke Fritz. Neuartige Cyanine I.  
«Chem. Ber.», 1960, 95, № 5, 1068—1074 (нем.).—  
Реакция ацилалкилпиридиниевых солей C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N+CH<sub>2</sub>-  
COR·Br<sup>—</sup> (I) с ОСНСН=СНСН=СН(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>) (II)  
в (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O приводит с хорошими выходами к ви-  
нилпиридиниевым солям (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)NCH=СНСН=СН-  
СН=C(N+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CRO·Br<sup>—</sup> (III), которые при действии  
щелочей превращаются в альдегидбетайны ОСНСН=  
=СНСН=СНСН(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=CRO<sup>—</sup> (IV); последние спо-  
собны реагировать с активными CH<sub>2</sub>-группами I или  
аналогич. соединений с образованием фиолетово-си-  
нх бетайнцианинов ORCC(N+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=СНСН=СНСН=  
=СНСН(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=CRO<sup>—</sup>·Br<sup>—</sup> (V). В горячий р-р  
1 ммоль I (R = n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (Ia) в 30 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O вно-  
сят 1,1 ммоль II, нагревают 30 мин. при 100°, смеши-  
вают с 250 мл эфира, декантируют р-р и получают III  
(R = n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (IIIa), выход 96%, т. пл. 172—173° (из  
хлф.). Аналогично из I (R = n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и II полу-  
чают трудно кристаллизующуюся смесь в-в, которую  
кипятят с 75 мл ацетона, остаток растворяют в абс.  
спирте и осаждают эфиром гипоскопич. III (R = n-  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (IIIб), выход 78%, т. пл. 158—163°. При т-ции  
в сходных условиях 0,1 моля п-диметиламинобензаль-  
дегида и 1 ммоль Ia (нагревание 15 мин. при 130°)  
получают бромид 1-(п-диметиламинофенил)-2-пириди-  
но-3-(бромфенил)-пропен-1-она-3, выход 90%, т. пл.  
267—268° (разл.; из сп.-эф.). 1 ммоль IIIa, б раство-  
ряют в 2,5 мл CH<sub>3</sub>OH, р-р вливают при 0° в 1%-ный  
NaOH и отделяют IV (R = n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (IVa), выход  
85%, т. пл. 183° (из воды), и IV (R = n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), вы-  
ход 98%, т. пл. 180—181° (разл.; из хлф.-петр. эф.).  
К взвеси 1 моля IVa и 1 ммоль Ia в 5 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O  
добавляют 0,5 мл пиридина, нагревают 5—10 мин. при  
80°, охлаждают и отделяют V (R = R' = n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)  
(Va), выход 85%, т. пл. 192—193° (разл.; из абс. сп.).  
Тем же методом синтезируют следующие V (здесь и  
далее указаны R, R', выход в % и т. пл. в °C): n-  
BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, α-тенил, 89, 182 (разл.; из абс. сп.-эф.); n-  
BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, 97, 187 (разл.; из абс. сп.-эф.); n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 90, 188—190 (разл.; из абс. CH<sub>3</sub>OH-эф.);  
n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 94, 208—210 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH);  
n-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, 88, 208 (разл.; из абс. сп.). Или к  
р-ру 0,05 моля Ia в 1 л воды приливают 0,4 л CHCl<sub>3</sub>,  
добавляют 50 мл 5 н. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, встряхивают, к хлоро-  
формному слою приливают в 2 приема 0,025 г-атома  
Br<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub> и отделяют Va, выход 2,6%. Этим путем по-  
лучают: V, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, 12,6, 205 (разл.; из сп.).

М. Карапетян

5Ж200. Гипотензивные средства. XI. Производные  
3-азабикциклоексана и 3-азабикциклопентана. Rice  
Leonard M. Hypotensive agents. XI. 3-azabicyclohexane  
and 3-azabicycloheptane derivatives. «J. Organ.  
Chem.», 1959, 24, № 10, 1520—1523 (англ.).—Конденса-  
цией ангидридов циклопропан-1,2-дикарбоновой, кар-  
новой и норпиновой к-т (Ia—в) и H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
синтезированы N-R-3-азабикцикло-[3,1,0]-гександион-2,4  
[IIa]; всюду R = CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6,6-диметил-IIa (IIб)  
и N-R-6,6-диметил-3-азабикцикло-[3,1,1]-гептандион-2,4  
(IIв), восстановленные LiAlH<sub>4</sub> в N-R-3-азабикцикло-  
[3,1,0]-гексан (IIIa), 6,6-диметил-IIIa (IIIб) и N-R-6,6-  
диметил-3-азабикцикло-[3,1,1]-гептан (IIIв). При испы-  
тании на собаках IIa—в и их соли, а также дихлоргид-  
раты (ди-XI) IIIa—в оказались биологически неактив-  
ными; дийодметилаты (ди-III) IIIa—в обладают гипо-  
тензивной активностью, возрастающей от IIIa к IIIв.  
К 0,15 моля Ia—в добавляют 0,16 моля H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N-  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, по окончании экзотермич. р-ции смесь подогре-

вают до образования гомог. плава, медленно нагревают до 180–190°, выдерживают при этой т-ре 2 часа, перегоняют в вакууме и получают (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм и т. пл. в °C его ХГ и ИМ): **IIa**, —, 106–107/0,4, 215–216, 200–201; **б**, 83, 101–111/0,3, 162–163, 237–238; **в**, —, 90–92/0,1, 214–215, 215–216 (все соли кристаллизованы из  $C_6H_5OH$ -эфира). К р-ру **12** в  $LiAlH_4$  в 0,8 л кипящего эфира приливают по каплям в атмосфере  $N_2$  0,1 моля **IIa** — в 0,4 л эфира, размешивают 2 часа, разлагают водой, через 1 час органич. слой перегоняют и получают (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм, и т. пл. в °C ди-ХГ и ди-ИМ): **IIa**, —, 84–85/10, 237–238, 277–278; **б**, 91, 104–106/14, 230–231, 227–228; **в**, —, 118–120/12, 248–249, 230–231. Сообщение **Х** см. РЖХим, 1959, № 20, 71484.

Д. Витковский  
**5Ж201. Гипотензивные средства. XII. Экзо- и эндо-изомеры бисметониевого катиона N-диметиламиноэтил-4-метил-4,7-эндоксипергидроизоиндола.** Rice Leonard M., Grogan Charles H. Hypotensive agents. XII. The *exo* and *endo* isomers of N-dimethylaminoethyl-4-methyl-4,7-endo-oxyperhydroisoindole bis-methonium cation. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 3, 393–395 (англ.). — Описан синтез бисоксиметилата экзо-N-β-диметиламиноэтил-4-метил-4,7-эндоксипергидроизоиндола (**I**) и его эндо-изомера (**II**) по схеме: экзо-цис-3-ме-



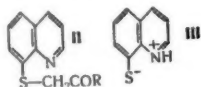
тил-3,6-эндоксигексагидрофталевый ангидрид (**III**) → β-диметиламиноэтилмид экзо-цис-3-метил-3,6-эндоксигексагидрофталевой к-ты (**IV**) → **I**; эндо-изомер **III** (**V**) → эндо-изомер **IV** (**VI**) → **II**. К р-ру 0,5 моля метилового ангидрида в абс. эфире прибавляют 0,5 моля 2-метилфурана (**VII**), оставляют на 2 дня и отгоняют эфир, получают экзо-3-метил-3,6-эндоксис-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид. Последний в неочищ. виде растворяют в этилацетате и гидрируют при ~20° над 5%-ным Pd/C, получают **III**, выход ~100%, т. пл. 105–106° (из бзл. или этилацетата). Смесь 0,5 моля дигидрового эфира ацетиленидкарбоновой к-ты и 0,5 моля **VII** нагревают 20 час. при 100° и извлекают летучие продукты в вакууме при 70–80°, получают 1,2-бис-карботоксис-3-метил-3,6-эндоксис-Δ<sup>1,4</sup>-циклогексадиен (**VIII**). При гидрировании неочищ. **VIII** в ацетоне над 5%-ным Pd/C получают 1,2-бис-карботоксис-3-метил-3,6-эндоксис-Δ<sup>1</sup>-циклогексен, который действием 20%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$  превращают в 1,2-дикарбокси-3-метил-3,6-эндоксис-Δ<sup>1</sup>-циклогексен. При гидрировании последнего в  $CH_3OH$  над 5%-ным Pd/C получают эндо-цис-3-метил-3,6-эндоксигексагидрофталевую к-ту (**IX**). Обработка **IX** уксусным ангидридом, содержащим 10% ацетилхлорида, приводит к **V**, т. пл. 87° (из бзл., этилацетата или ацетона-лигр.). При р-ции **III** или **V** с эквимолярным кол-вом β-диметиламиноэтиламина (см. РЖХим, 1956, № 4, 9803) получают соответственно **IV**, т. кип. 120–130°/0,2 мм, и **VI**, т. кип. 120–130°/0,2 мм. Р-р **IV** или **VI** в изопропанолу обрабатывают р-ром  $HCl$ -газа в спирте, получают хлоргидрат (**XI**) **IV**, т. пл. 237°, и **XI** **VI**, т. пл. 261–262°. Р-р 0,1 моля **IV** в абс. эфире обрабатывают  $LiAlH_4$ , получают экзо-N-β-диметиламиноэтил-4-метил-4,7-эндоксипергидроизоиндол (**X**), т. кип. 100–105°/0,2 мм; ди-ХГ, т. пл. 237°. Аналогично получают эндо-изомер **X** (**XI**), т. кип. 100–105°/0,2 мм; ХГ, т. пл. 213–214°. Из **X** и **XI** обычным путем получают соответственно **I**, т. пл. 233–234°, и **II**, т. пл. 233–234°. При фармакологич. испытаниях найдено, что гипотензивные свойства и токсичность **I** и **II** приблизительно одинаковы.

А. Травин

**5Ж202. Синтетические исследования в ряду оксепина и азапина.** Huisgen Rolf, Laschutka Erich, Ugi Ivar, Kammermeier Anton. Syntheseveruche in der Oxepin- und Azepin-Reihe. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 630, № 1–3, 128–138 (нем.). — Реакцией диметилового эфира (ди-МЭ) дигликолевой к-ты (**I**) и о-фталдигликолевой к-ты (**II**) синтезированы ди-МЭ 4,5-бензооксепиндикарбоновой-2,7 к-ты (**III**, **IV** к-та). Эфир **III** бромруется р-ром  $Br_2$  в  $CHCl_3$  (4 часа при ~20°, затем кипячение 10 мин.) в 2,3-дибром-2,3-дигидро-**III**, выход 87%, т. пл. 179–180°, из которого при восстановлении  $Zn$ -пылью регенерируется **III**; водно-метанольный р-р КОН и конц.  $HBr$  гидролизуют **III** в **IV**, т. пл. 250–253°. **IV** не присоединяет филодиенов, не сочетается с диазосоединениями и устойчив к нагреванию; лишь при 300°/12 мм **IV** превращается в 2-оксинафтольную-3 к-ту; при нагревании с порошком  $Cu$  (280–300°) также происходит сужение цикла и образуется нафталиндикарбоновая-2,3 к-та. Конденсацией **II** с ди-МЭ анилино-N,N-диуксусной к-ты (**V**) получают ди-МЭ 1-фенил-4,5-бензоазапиндикарбоновой-2,7 к-ты (**VI**, **VII** к-та), гидролизованный метанольным КОН в **VII**, т. пл. 203–205° (из бзл.-этилацетата), которая нагреванием (2 часа, 100°) с  $C_6H_5COCl$  в пиридине превращена в ангидрид **VII**, т. пл. 325–326° (разл.). Взаимодействием 1,4-дигидронафталина (**VIII**) с надмуравьиной к-той получен транс-2,3-диоксис-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IX**), окисленный  $(CH_3COO)_2Pb$  в о-фенилдигидроацетальдегид (**X**). Попытки конденсации **X** с  $NH_3$  и аминами в производные 4,5-бензоазапина не увенчались успехом; при р-ции **X** с  $n-C_3H_7NH_2$  получен 3-(пропиламинометил)-инден (**XI**); при р-ции **X** с  $tert-C_4H_9OH$  и последующем ацетилировании продукта получен 3-(ацетоксиметил)-инден (**XII**). о-Фенилдиаминиацетонитрил (**XIII**) конденсирован с  $(COOC_2H_5)_2Pb$  в 1,4-дигидро-2,3-диоксинафталин (**XIV**). Окислением транс-4,5-диоксисциклогексена (**XV**) действием  $(CH_3COO)_2Pb$  в  $C_6H_6$  получен неустойчивый цикл-дигидромуравьиный альдегид, который не удалось выделить в чистом виде; при кипячении р-ра **XV** в  $C_6H_6$  с  $(CH_3COO)_2Pb$  в метанольной  $HCl$  получен β-хлордигидроацетальдегид-тетраметилацетат, т. кип. 70–75°/0,01 мм. К кипящему р-ру  $CH_3ONa$  (из 13,8 г **Na**) в 280 мл абс.  $CH_3OH$  приливают по каплям 0,14 моля **I** и 0,1 моля **II** в 80 мл  $CH_3OH$ , кипятят 3 часа, пропуская через р-р ток  $HCl$  до слабой кислот р-ции, отделяют  $NaCl$ , р-р упаривают на водяную баню, разбавляют водой и извлекают эфиром **III**, выход 22%, т. пл. 107,5–108,5° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично из 3,45 г **Na** в 50 мл  $CH_3OH$ , 5,5 г **V** и 15 ммоль **II** в 40 мл  $CH_3OH$  синтезируют **VI**, выход 26%, т. пл. 177–178° (из  $CH_3OH$ ). В смесь 110 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и 790 мл 98%-ной  $HCOOH$  вносят при 40–45° 114 г **VIII**, выдерживают 40 мин. при 45°, сгущают в вакууме, добавляют 70 г КОН в 350 мл 70%-ного спирта, кипятят 1 час и выделяют **IX**, выход 82%, т. пл. 133–134°. Взвес. 18,5 ммоль **IX** в 20 мл  $C_6H_6$  и 18,5 ммоль  $(CH_3COO)_2Pb$  встряхивают при охлаждении 20 мин., р-р многократно промывают р-ром  $NaCl$ , отгоняют  $C_6H_6$ , остаток растворяют в 5 мл спирта и выделяют **X**, т. кип. 95–100° (т-ра бани) 0,001 мм, т. пл. 25–32°; биссесикарбазон, т. пл. 220°; диоксим, т. пл. 147,5–148°. В р-р 6,45 ммоль **X** в 300 мл  $C_6H_6$  постепенно при 10° вливают 13,2 ммоль  $n-C_3H_7NH_2$  в 5 мл  $C_6H_6$ , через 1,5 часа отгоняют р-ритель при 40° получают **XI**, выход 59%, т. пл. 99,5–100° (из  $CH_3OH$ ). 2,4 г **X** и р-р 0,7 г **K** в 25 г  $tert-C_4H_9OH$  выдерживают 30 мин. при ~0°, добавляют 4,8 мл  $(CH_3CO)_2O$ , оставляют на 1 час при ~20°, разбавляют водой и извлекают  $C_6H_6$  **XII**, выход 38%, т. кип. 87°/0,005 мм  $n_{D}^{25} 1,614$ ; или к смеси 3,9 г **K** в 80 мл  $tert-C_4H_9OH$  в 11,6 индена приливают (1 час) при охлаждении 187 ммоль  $HCOOC_2H_5$ , нагревают 2 часа при 40°, добавляют 10,5 мл  $(CH_3CO)_2O$ , выдерживают 1 час при ~20° и выделяют **XII**, выход 65%. 2 г **XII** и 5 мл холодного р-ра  $n-C_3H_7NH_2$  в 20 мл  $C_6H_6$  выдерживают 30 мин.

выделяют XI, выход 36%. К р-ру 1,84 г Na в 35 мл эфира добавляют при охлаждении 80 ммоль (COO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и 33,5 ммоль XII, встряхивают, выдерживают при 0° и выделяют ди-Na-соль XIV, выход 70%, из которой выделяют XIV, т. пл. 198° (из 40%-ного сп.). В смесь 9,6 г циклогексана-1,4 и 150 г 100%-ной HCOOH приливают (15 мин.) 14,9 г 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, выдерживают 3 часа при 0° и 2 дня при ~20°, отгоняют воду и HCOOH, остаток гидролизуют щелочью и извлекают эфиром XV, выход 66%, т. пл. 94,5–95° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), бромлируемый р-ром Br<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub> в 1,2-дибром-4,5-диоксигексаксан (XVI), т. пл. 118,5–119° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). 0,09 г XVI окисляют действием 15 мл конц. HNO<sub>3</sub>, содержащей немного NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, в рацемич. β,β'-дибром-этилпиридин-2-у, выход 23%, т. пл. 187,5–188° (из воды). Д. Витковский

**5Ж203. Окраска 8-меркаптохинолина.** Banfield J. E. The color of 8-mercaptoquinoline. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 2, 300–301 (англ.).—8-меркаптохинолин (I) и его р-ры окрашены. Характер окраски зависит от природы р-рителя. Щел. р-ры I, а также производные



типа (II) бесцветны. Окраску I объясняют образованием биполярного иона (III). Хлорацетон прибавляют к I в пиридине в атмосфере азота, через 12 час. смесь выливают в воду, через несколько дней получают II (R = CH<sub>3</sub>), т. пл. 54–54,5° (из сп.). Аналогично из I и ClCH<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в пиридине получают (24 часа, 20°) II (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. пл. 133° (из сп.). Е. Цветков

**5Ж204. Синтез производных бензхинолинина.** I. Синтез 3-диметиламиноалкил-9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолинов. II. Синтез 2-диметиламиноэтил-3-метил-9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолинина. Suzuki Yukio. Якутаку дзасси, Yakugaku zasshi, *J. Pharmac. Soc. Japan*, 1969, 79, № 10, 1314–1318, 1319–1323 (японск.; рус. англ.).—I. В поисках синтетич. противоопухолевых средств синтезирован ряд 3-диметиламиноалкил-9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолинов (I). Смесь р-ра монохлоргидрата никотиновой к-ты (из 2,9 г дихлоргидрата) в n-бутаноле и 6 г 3,4-диметоксифенилбромидом нагревают 24 часа при 130–140°, р-ритель отгоняют в вакууме, получают 11 г хлоргидрата 1-(3',4'-диметоксифенил)-3- (1'-метилпирролидинил-2'')-пиридинийбромид (II); диникрат, т. пл. 182° (разл.; из ацетона). К р-ру 4 г II в 40 мл воды при 0–5° добавляют по каплям насыщ. р-р 8 г K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, добавляют 400 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и за 1 час 42 г NaOH, перемешивают 1 час при 40°, из бензоильного слоя выделяют 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(1'-метилпирролидинил-2'')-2-(1H)-пиридон (III), выход 65%, т. кип. 208–210°/0,002 мм; перхлорат, т. пл. 199° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); йодметилат, т. пл. 218° (разл.; из этилацетата-ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +90° (с 1,33; CH<sub>3</sub>OH). 2 г III в 20 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH гидрируют при 40° с PtO<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub>, р-ритель отгоняют, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 1,9 г 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(1'-метилпирролидинил-2'')-пиридон-2, т. кип. 225°/0,002 мм; йодметилат (IV), т. пл. 168,5–170° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH-этилацетата), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +87° (с 1,33; CH<sub>3</sub>OH). Смесь 3,8 г IV и Ag<sub>2</sub>O (из 1,4 г AgNO<sub>3</sub> в спирте) нагревают 30 мин., фильтруют, р-ритель отгоняют, остаток нагревают 15 мин. при 120°/16 мм, растворяют в 10%-ной HCl, промывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, фильтруют, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 2,1 г 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(4'-диметиламинобутен-4'-ил)-пиридон-2 (V) (масло); йодметилат, выход 85%, т. пл. 170–171° (разл.; из этилацетата), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> –2° (с 1,33; CH<sub>3</sub>OH); перхлорат, т. пл. 175° (разл.; из CH<sub>3</sub>-

ОН). Строение V подтверждено ИК-спектром, окислением 0,2 г V в 2 мл ацетона 1%-ным р-ром 0,27 г KMnO<sub>4</sub> с образованием 60 мг 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-карбоксипиридон-2, т. пл. 188–189° (из водн. сп.), идентичного полученному гидрированием пиридона с т. пл. 207,5–209° (см. РЖХим, 1960, № 10, 38882) в водн. р-ре NaHCO<sub>3</sub> со скелетным Ni и озонированием (HCHO не образуется). Смесь йодметилата V и Ag<sub>2</sub>O нагревают 20 мин. при 110°/20 мм, растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(бутандиен-1'',3''-ил)-пиридон-2 (VI), выход 85% (масло), в отходящих газах обнаружен (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; пикрат, т. пл. 216–217° (разл.; Au-соль, т. пл. 231–234° (разл.). Смесь 0,2 г VI, 0,07 г n-бензохинона и 2 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают 5 час. в запаянной трубке при 100°, получают 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(4'',5'',8''-а-тетрагидро-1'',4''-нафтохинонил-5'')-пиридон-2, т. пл. 279–281° (разл.; из ацетона-CH<sub>3</sub>OH), охарактеризован УФ-спектром. 0,32 г VI в 30 мл эфира кипятят с амальгамой Al (из 0,27 г Al) 6 час., получают 0,25 г 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(бутен-2'-ил)-пиридон-2 (VII) (масло). Окисление VII подобно V дает 1-(3',4'-диметоксифенил)-6-оксипиридинуксусную-3 к-ту (VIII), т. пл. 96° (после сушки над H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); гидрат, т. пл. 55–56° (из ацетона). 1,5 г VIII и 3 мл POCl<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают 2 часа при 90°, упаривают в вакууме, остаток кипятят несколько часов с абс. спиртом, р-ритель удаляют, растворяют в ледяной воде, промывают эфиром, фильтрат обрабатывают KI, кристаллы и хлороформный экстракт маточного р-ра гидрируют в присутствии PtO<sub>2</sub>, р-ритель удаляют, обрабатывают водой, подщелачивают KHCО<sub>3</sub>, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 1,2 г этилового эфира 9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизинуксусной-3 к-ты (IX) (масло); пикролонат, т. пл. 146–147° (разл.; из сп.); из маточного р-ра выделяют пикролонат рацемич. соединения, т. пл. 178° (разл.). 0,8 г IX и 8 мл 10%-ной HCl кипятят 30 мин., выпаривают в вакууме досуха, добавляют 5 мл SOCl<sub>2</sub>, нагревают 1 час при 60°, доводят т-ру до 70°, упаривают в вакууме, растворяют в 5 мл CHCl<sub>3</sub>, встряхивают при охлаждении с NH<sub>4</sub>OH, получают 9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин-3-ацетида (X), выход 61%, т. пл. 187° (из сп.). К 0,2 г X в 10 мл тетрагидрофурана добавляют по каплям 0,13 г LiAlH<sub>4</sub> в 20 мл абс. эфира, кипятят 10 час., разлагают водой, обрабатывают 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, остаток после удаления р-рителя хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (р-ритель C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), получают 3-(2'-аминоэтил)-9,10-диметоксид-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз-[a]-хинолизин (XI), выход 81% (воскоподобное в-во); диникролонат, т. пл. 177–179° (разл.; из сп.). Смесь 0,28 г XI, 0,20 г 30%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 0,11 г 80%-ной HCOOH нагревают 3 часа при 100°, добавляют 5%-ную HCl, фильтруют, выпаривают в вакууме досуха, обрабатывают 10%-ным NaOH, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, хроматографически выделяют I (алкил = этил), выход 84% (масло); диникролонат, т. пл. 194–195° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); хлорплатинат, т. пл. 225–227° (разл.; из сп., содержащего HCl); дийодметилат, т. пл. 177–178° (разл.; из ацетона-этилацетата). 1,2 г V гидрируют в спирте со скелетным Ni, фильтруют, р-ритель удаляют, обрабатывают 10%-ной HCl, фильтруют, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 1,1 г 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(4'-диметиламинобутил)-пиридон-2 (XII) (масло); перхлорат, т. пл. 169–170° (разл.; из CH<sub>3</sub>OH). Аналогично IX из XII (POCl<sub>3</sub>, 110–115°, 2 часа, затем гидрирование с PtO<sub>2</sub>) получают I (алкил = бутил), выход 52% (масло); диникрат, т. пл. 184–185° (разл.; из этилацетата); дийодметилат, т. пл. 162,5–164° (разл.; из сп.). Из йодметилата XIII, т. пл. 172°, аналогично V (110°/20 мм, 20 мин.) получают 1-(3',4'-диметоксифенил)-5-(бутен-3'-ил)-пиридон-2 (XIII), выход 74% (масло), строение подтверждено озонированием с образованием CH<sub>2</sub>O. Аналогично



VIII из XIII получена 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-6-оксопиперидинпропионовая-3 к-та (XIV), т. пл. 57—59° (дигидрат, из водн. ацетона). Аналогично IX из 1,5 г XIV [промежуточный йодид, т. пл. 167—168° (разл.; из метанола)] получают 1,2 г этилового эфира 9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизинпропионовой-3 к-ты (XV) (масло); перхлорат, т. пл. 174° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из XV аналогично X получен N,N-диметил-9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизин-3-пропионамид (XVI), выход 68% (масло). Из XVI аналогично I (алкил = этил) получен I (алкил = пропиол), выход 79% (масло); динитролат, т. пл. 235—237° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); дийодметилат, т. пл. 166,5—169° (разл.; из ацетона-этилацетата).

II. Синтезирован 2-диметиламиноэтил-3-метил-9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизин (XVII). Смесь 18 г этилового эфира N-(3,4-диметоксифенэтил)-N-(2'-карботоксипропил)-малонамида в 36 мл ксилола и суспензии 1 г Na в ксилоле после окончания экзотермич. р-ции нагревают 1 час при 110°, осадок растворяют в воде, промывают эфиром, водн. р-р подкисляют HCl, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают этиловый эфир 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-2,4-диоксо-5-метилпиперидинкарбоновой-3 к-ты, выход 94% (масло). 8,5 г полученного продукта нагревают 2 часа при 110° с 85 мл 10%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , р-ритель отгоняют в вакууме, растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-2,4-диоксо-5-метилпиперидин, выход 95% (масло); фенилгидразон, т. пл. 160—161° (разл.; из сл.). Смесь 10 г кетона, 30 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 4 г этилового эфира циануксусной к-ты, 2 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  нагревают, отделяя воду, 3 часа при 110°, получают этиловый эфир 2-[1'-(3',4'-диметоксифенэтил)-2'-оксо-5'-метил-4'-пиперидил]-2-циануксусной к-ты, выход 84% (масло); 11,1 г полученного продукта в 80 мл абс. спирта кипятят 3 часа, пропускают сухой HCl, отгоняют р-ритель, добавляют 80 мл смеси равных кол-в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 15%-ной HCl, нагревают 5 час. при 130°, выпаривают в вакууме, обрабатывают 5%-ным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывают  $\text{CHCl}_3$ , водн. сл. подкисляют разб. HCl, извлекают этилацетатом, получают 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-2-оксо-5-метилпиперидинкарбоновую-4 к-ту, выход 56% (масло); 2 г последней в 20 мл спирта гидрируют с PtO<sub>2</sub>, фильтрат насыщают сухим HCl, кипятят 1 час, подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 2 г этилового эфира 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-2-оксо-5-метилпиперидинуксусной-4 к-ты, т. кип. 215—220°/0,05 мм; из полученного продукта аналогично IX получают этиловый эфир 3-метил-9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизинуксусной-2 к-ты, выход 85,4% (масло); пикролат, т. пл. 178—179° (разл.; из сл.); 4,4 г полученного эфира кипятят 3 часа с р-ром 1,3 г КОН в 15 мл спирта, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в воде, промывают эфиром, подкисляют HCl, из полученного хлоргидрата аналогично X ( $\text{SOCl}_2$ , 20°, 1 час, 50°, 20 мин.) получен N,N-диметил-3-метил-9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизин-2-ацетамид, выход 82% (масло); из 1 г амида аналогично I восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  получают XVII, выход 0,7 г (масло); динитрат, т. разл. 180—182° (из сл.-ацетона); дийодметилат, т. разл. 269—271° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь р-ра 10 г 1,1,2-трикарбоксиэтана в 30 мл смеси равных кол-в воды и спирта, 0,3 г 3,4-диметоксифенэтиламина и 4,8 г 32%-ного формалина оставляют на 12 час., получают 3-(3',4'-диметоксифенэтиламино)-1,2-дикарбоксипропан (XVIII), выход 71% (масло); пикролат, т. пл. 158° (разл.; из воды); если прервать р-цию до начала выделения  $\text{CO}_2$  (~10 мин.), то из реакционной смеси можно выделить аминотрикарбоновую к-ту, т. пл. 89°. 5 г XVIII в 50 мл спирта насыщают при охлаждении сухим HCl, оставляют на 12 час., кипятят 4 часа, удаляют р-ритель, остаток подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром, получают аминоэфир, выход 72% (масло); пикрат, т. пл.

129° (разл.; из сл.); аминоэфир перегоняют (при этом происходит циклизация в лактам), т. кип. 212—214°/1 мм; лактам обрабатывают 5%-ным спирт. р-ром КОН, получают 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-5-оксопиперидинкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 125° (из бэл.-хлф.). R 9 г XVIII в  $\text{C}_6\text{H}_6$  при охлаждении добавляют по каплям 5,6 г карботоксипропилохлорида в абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 10%-ный р-р 3,5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , перемешивают 15 мин. при 20°, получают этиловый эфир N-(3,4-диметоксифенэтил)-N-(1',2'-дикарботоксипропил)-малонамида, выход 95% (масло); из полученного амида обработкой суспензией Na в ксилоле (120°, 2 часа) (см. выше) получают этиловый эфир 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-4,6-диоксо-5-карботоксипиперидинуксусной-3 к-ты, выход 91% (масло); последнюю нагревают с 10%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (110°, 1,5 часа) (см. выше), получают 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-4,6-диоксопиперидинуксусную-3 к-ту (XIX), выход 76%, т. пл. 104° (из хлф.). 3,2 г XIX этерифицируют обычным способом, очищают эфир хроматографией, добавляют 3 мл этилмеркаптана, 1 г  $\text{ZnCl}_2$  и 1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , выдерживают 75 час., отгоняют избыток реагента, обрабатывают ледяной водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , получают этиловый эфир 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-6-оксо-4,4-бис-(этилтио)-пиперидинуксусной-3 к-ты (XX), выход 83% (масло). 2 г XX в 40 мл спирта гидрируют с 20 г скелетного Ni, полученный продукт обрабатывают 5%-ным спирт. р-ром КОН, затем подкисляют HCl и извлекают  $\text{CHCl}_3$ , получают 1,3 г VIII. Аналогично XVIII из 1,1,3-трикарбоксипропана получают 4-(3',4'-диметоксифенэтиламино)-бутандикарбоновую-1,3 к-ту (XXI), т. пл. 216° (разл.; из воды); промежуточную аминотрикарбоновую к-ту, т. пл. 110° (разл.), декарбоксилируют до XXI нагреванием (130°, 2 часа) с 60%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Из 10 г XXI после насыщения спирт. р-ра сухим HCl и отгонки спирта получают 8,6 г 1-(3',4'-диметоксифенэтил)-6-оксопиперидинкарбоновую-3 к-ту (XXII), т. пл. 189° (из воды). Обычным способом с  $\text{POCl}_3$  (см. выше) XXII циклизуют в этиловый эфир 9,10-диметоксиди-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11bH-бенз[а]-хинолизинкарбоновой-3 к-ты (XXIII) (масло и кристаллы), т. пл. 83—84° (из сл.); пикролат, т. пл. 231—232° (разл.; из сл.); из маслянистого XXIII получен пикролат, т. пл. 208—209° (разл.; из сл.); маслянистый и кристаллич. XXIII является, по видимому, диастереомерами. 5 г XXIII обрабатывают аналогично IX 10%-ным HCl, полученный хлоргидрат, т. пл. 275° (из водн. сл.), обрабатывают  $\text{SOCl}_2$ , как при синтезе X (см. выше), полученный хлоргидрат хлорангидрида (4,2 г) растворяют в 20 мл сухого  $\text{CHCl}_3$ , обрабатывают избытком  $\text{GH}_2\text{N}_2$  (из 20 г нитрозометиламина в 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) при охлаждении, перемешивают 1 час при ~20°, через 24 часа фильтруют, упаривают в вакууме, полученный продукт (3 г) нагревают (70°, 1 час) со 100 мл спирта, 25 мл 28%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$  и насыщ. р-ром 1 г  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 0,5 г  $\text{AgNO}_3$ , кипятят 1 час, фильтрат упаривают в вакууме, подщелачивают 5%-ной HCl, фильтруют, подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , извлекают  $\text{CHCl}_3$ , получают 2,3 г X. Л. Яновская

5Ж205. Производные бенз[б]-хинолизидина. Bradsher C. K., Yarrington Nancy L. Benzobenzimidazolidine derivatives. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 1, 294—295 (англ.).—Для изучения связи между строением и гипотензивной активностью синтезировали 8-R-бенз[б]-хинолизидины (I). (R = H) получен также восстановлением бромида акрилизидина  $\text{NaBH}_4$  (шталитич. восстановление см. РЖХим, 1956, № 15, 46974). R 5 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  добавляют 4,88 г пирроли-2-альдоксима и 8,04 г  $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ , смесь нагревают при ~100° и оставляют при 20° на 24 часа, промывают этилацетатом, получают бромид 2-альдоксимин-1-(3-метокси)-бензилпиперидина (II), выход 88%, т. пл. 180—182°. К р-ру 1 г II в 8 мл абс. спирта добавляют 6 мл конц. HCl, кипятят 5 час., упаривают в вакууме, остаток промывают этилацетатом, растворяют в не-

большом кол-ве перхлорат, т. пл. 222—224° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 48%-ной HCl получают т. пл. 246—248° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ , давление), 83% (т. пл. 246—248°). Аналогично хлоргидрат I (R = OH) т. пл. 275° (из с. превращения получают сл.). К р-ру добавляют ~100°, этерифицируют, очищают, получают 5Ж206.

1. Kary kalydroch 186 (слов. 0,08 мол.  $\text{COOH}$  пр. к 8-оксид. т. пл. 115 бензойл. из 50%-ной (II) из 123—124° (хлоргидрат 94,5% гл. при 120 над  $\text{PtO}_2$ ).

5Ж207. Лесне хим. «Муроман. Inst. Тесч. (англ.).—не см. инитионит. (в гл. +  $\text{SnO}_2$ ). В оптимальность протек. в возд. тич. окисл. (длинной). В оптимальности водн. II = II в фарм. лент 3% условиях I, выход сущности меленьких водуха = 375) по денарбокс. ход 54,5% ре в тех. (5%) и I в качестве (4,4 мл) р-ция 1 молярно. не или (520 мел. на вых. (0,36 г/4).



руют и охлаждают до  $-6-8^{\circ}$ , получают 2-метокси-6-хлор-7-нитро-9-( $\alpha$ -метил- $\delta$ -диэтиламинобутиламино)-акридин (II), выход 44–45%, т. пл. 112–114°. К смеси 72,5 мл конц. HCl, 37,2 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 37 г  $\text{SnCl}_2$  прибавляют 23,3 г II, нагревают 2 часа при 82–85°, оставляют на 6 час. при  $-20^{\circ}$ , фильтруют, осадок промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ , растворяют в 15-кратном кол-ве горячей воды, прибавляют 115 мл 10%-ного р-ра NaOH, осадок промывают водой, растворяют в 4-кратном кол-ве ацетона, фильтруют, р-р охлаждают до  $-2^{\circ}$  от 0 до  $-2^{\circ}$  и прибавляют смесь 9 ч. ацетона и 1 ч. конц. HCl, получают дихлоргидрат 2-метокси-6-хлор-7-амино-9-( $\alpha$ -метил- $\delta$ -диэтиламинобутиламино)-акридина (аминоакридин), выход 87–88%, т. пл. 259–262°.

**5Ж210. Изучение синтеза циклических азотистых соединений из аминокислот. X. Синтез производных 3-R-изохинолина из  $\alpha$ -аминометилфенилуксусной кислоты.** Haginiwa Joju, Murakoshi Isamu, Obe Yori-hisa, «Якугакку заасси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1578–1581 (японск.; реф. англ.).—При перегонке  $\alpha$ -аминометилфенилуксусной к-ты (I) с натровой известью (II) образуется 3-R-алкилизизохинолин (III). Р-ция проходит через 3-R-1,2-дигидроизохинолин (IV), который в условиях опыта неустойчив и окисляется в III, также легко окисляется пикрат и перхлорат IV. В аналогичных условиях проходит так же циклизация бензамидометилфенилацетонитрила (V) в III ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ), выход последнего всего 5–6%. Завесь хлоргидрата  $\alpha$ -аминометилбензилхлорида в 4–5-кратном кол-ве  $\text{C}_6\text{H}_5$  перемешивают 35–40 час. при  $\sim 100^{\circ}$  с эквимолярным кол-вом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , получают  $\alpha$ -бензамидометилбензилхлорид, выход 85–90%, т. пл. 119–120° (из сл.). V нагревают (125–130°, 3 часа) с 35–38%-ной HCl, фильтруют выпаривают в вакууме досуха, промывают  $\text{C}_6\text{H}_5$ , получают хлоргидрат  $\alpha$ -аминометилфенилуксусной к-ты (VI), т. пл. 154° (из водн. сл.). VI ацетилируют по Шоттен–Бауману при охлаждении 2 молями  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  за 10–15 мин., получают I (ацил = ацетил), выход 13–14 г (из 20 г V), т. пл. 164–165°; аналогично получают I (даны ацил, выход в г (из г V), т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$  (из сл.): бутирил, 6–7 (10), 127–129; бензил, 8,5–9 (10), 153–154;  $\alpha$ -фенилацетил, 14–15 (15), 147–148. 10 г I (ацил = ацетил) и равное кол-во II перегоняют при 200–250°, дистилят извлекают эфиром, эфирный слой обрабатывают разб. HCl, подщелачивают кислый р-р, насыщают  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , извлекают эфиром, разгонкой выделяют 1,5–1,7 г лактама VI, т. пл. 151–152°, 3,8–4 г IV ( $R = \text{CH}_3$ ), т. пл. 43–46°, и III ( $R = \text{CH}_3$ ), выход 58–60%, т. пл. 64°; пикрат, т. пл. 198–199°; перхлорат, т. пл. 156–157° (из сл.). Аналогично получают III (даны R, выход в %, т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$ , т. пл. в  $^{\circ}\text{C}$  пикрата):  $\text{m-C}_6\text{H}_7$ , 48–50, т. кип. 145–148°/21 мм, —, 160–161;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 45–48, 103–104 (из бан.), 197–198; бензил, 39–40, 64,5–65, 181–182. Все III охарактеризованы УФ-спектрами (даны кривые) в сравнении с УФ-спектром  $\alpha$ - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ . IV ( $R = \text{CH}_3$ ) охарактеризован ИК-спектром. Сообщение IX см. РЖХим, 1960, № 12, 47641.

**5Ж211. Синтез некоторых диметил- и этилизизохинолинов.** Jones Gurnos. The synthesis of some dimethyl- and ethyl-isochinolinines. «J. Chem. Soc.», 1960, Apr., 1918–1923 (англ.).—Синтезированы 1,6-, 1,7-, 1,8-, 4,6- и 4,7-диметилизохинолины (I изохинолин) и 4- и 8-этил-1 изохинолины известными способами. 13 г Na прибавляют к кипящему р-ру 7,2 г оксима 2-метилацетофенона в 100 мл абс. спирта, охлаждают, выливают в воду и экстрагируют эфиром, получают 1- $\alpha$ -толилэтиламин (II), т. кип. 204–206°/732 мм; пикрат (III), т. пл. 211–212° (из сл.). Смесь из 1,8 г II и 2 г полуацеталя глиоксаля (III) нагревают 1 час при 110°, добавляют 0,25 г III и нагревают 1 час при 125–130°, получают  $\alpha$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (IV), т. кип. 94°/0,15 мм; 2,33 г IV растворяют в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при

0–5°, добавляют в 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 120° и выдерживают несколько минут, охлаждают, обрабатывают льдом, подщелачивают NaOH, перегоняют с паром и дистилят экстрагируют эфиром, получают 1,8-диметил-1 (V), выход 10,2%, т. кип. 155°/15 мм; ПК, т. пл. 224–226° (из сл.), который встряхивают с насыщенным р-ром LiOH и эфиром, получают V, т. пл. 40–51°. 3 г IV добавляют в смесь 10 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , выдерживают несколько минут при 160°, обрабатывают аналогично вышеописанному, получают V, выход 11,6%. 13,5 г  $\text{CH}_3\text{CN}$  добавляют в реактив Гриньяра (из 157 г  $\text{m-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  и 1,5 л эфира), кипятят 6 час, охлаждают, разлагают ледяной водой и 100 мл конц. HCl, эфир отгоняют, воды. слой нагревают 1 час при  $\sim 95^{\circ}$ , охлаждают, экстрагируют эфиром, получают 3-метилацетофенон (VI), выход 54,4%, т. кип. 108–112°/15 мм (метод А). 25 г  $\text{CH}_3\text{CHO}$  прибавляют к реактиву Гриньяра (из 109 г  $\text{m-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  и 1,1 л эфира), разлагают льдом и 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , эфирный слой промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой, эфир отгоняют, остаток растворяют в 190 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавляют р-р 10 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10 мл воды, нагревают несколько минут при  $\sim 100^{\circ}$ , упаривают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, получают VI, выход 40,3%, т. кип. 108–110°/15 мм. По методу А получают 2-метилацетофенон, выход 70%, т. кип. 102–106°/15 мм. Р-р 30 г  $\omega$ -оксимино-4-метилацетофенона в спирте добавляют в охлажд. р-р 105 г  $\text{SnCl}_2$  в 150 мл конц. HCl, прибавляют 45 мл HCl-к-ты и охлаждают 12 час. при  $-3^{\circ}$ , выпавшую соль растворяют в горячей воде, обрабатывают  $\text{H}_2\text{S}$ , получают хлоргидрат (XII) 4-метилфениламина (VII), выход 66%, т. пл. 210° (из абс. сл.). 22 г VI добавляют в охлажд. р-р 4 г Na в 100 мл абс. спирта, затем 20 г амилнитрита, охлаждают 4 часа при 0°, добавляют ледяной воды, экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют 5 н. HCl, фильтруют, 10 г оксимино соединения восстанавливают, получают 3,4 г XI 3-метилфениламина (VIII), т. пл. 175–176° (из сл.-эф.). ПК, т. пл. 170–170,5° (из сл.). 4,1 г N-ацетил-VII (Buu-Hoi, Xiong, Khoi, J. Chem. Soc., 1951, 255) в 100 мл спирта восстанавливают 0,115 г  $\text{PtO}_2$  до восстановления 1,1 моля  $\text{H}_2$ , получают N-ацетил- $\beta$ -окси-4-метилфениламин (IX), выход 72%, т. пл. 150–151° (из тетрагидрофурана). Р-р 2,5 г IX в 50 мл кислоты добавляют в 20 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 5 мл  $\text{POCl}_3$ , кипятят 1 час, обрабатывают льдом, водн. слой подщелачивают, экстрагируют эфиром, получают 1,7-диметил-1, выход 44%, т. кип. 148–150°/15 мм; т. пл. 35–37°; ПК, т. пл. 223–224° (из сл.). Из 2 г VIII получают 1,05 г N-ацетил-VIII, т. пл. 79–80° (из этилацетата-пикр. эф.), и аналогично (см. выше) циклизуют в 1,6-диметил-1, выход 61,5%, т. кип. 145–150°/15 мм; ПК, т. пл. 225–227° (из сл.). 11,5 г VII добавляют в реактив Гриньяра (из 60 г  $\text{CH}_3\text{I}$  в 600 мл эфира), кипятят 4 часа, охлаждают, разлагают льдом с водой и 5 н. HCl, водн. слой обрабатывают  $\text{NH}_4\text{OH}$  (d 0,88), экстрагируют эфиром, получают  $\beta$ -окси- $\beta$ -4-диметилфениламин (X), выход 25,4%, т. кип. 148–150°/20 мм; ПК, т. пл. 180–181° (из воды). Р-р 2,3 г X в 50 мл 90%-ной HCOOH нагревают 3 часа при  $\sim 100^{\circ}$ , упаривают в вакууме, разбавляют водой, получают N-формилэтиламин, выход 16,4%, т. пл. 157–157,5° (из этилацетата-пикр. эф.), из которого получают 4,7-диметил-1, выход 36%, т. кип. 140°/15 мм; ПК, т. пл. 223° (из сл.). 8,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$  (Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3848) при 20° добавляют в реактив Гриньяра (из 14,8 г  $\alpha$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$  и 150 мл эфира), кипятят 30 мин., добавляют смесь льда и 5 н. HCl, экстрагируют эфиром, получают  $\alpha$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (XI), выход 40,8%, т. кип. 88–90°/14 мм. 1,3 г XI перемешивают с 2 г аминоацетата, нагревают 1 час при  $\sim 100^{\circ}$ , охлаждают, экстрагируют эфиром, получают  $\alpha$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (XII), выход 68,3%, т. кип. 148°/2,5 мм. 2,5 г XII растворяют при 0–5° в 22 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , р-р добавляют в смесь 3 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 г  $\text{P}_2\text{O}_5$

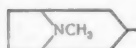
при 180°, ох-  
эфиром, водн.  
получа-  
абс. сл.). 10  
от в реакти-  
находят 1 г  
н. HCl, ок-  
(OH)CH=NC-  
1 мм. В р-р  
18 г Na, вы-  
ают  $\beta$ -мети-  
27 мм; ПК,  
из  $\alpha$ - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  CH  
134°/0,5 мм,  
диметилфен-  
15 мм; ПК,  
MgBr полу-  
т. кип. 128–  
фениламина  
которого пр-  
100 OH, т. пл.  
к-ты 150–  
50 мл кс-  
т. кип. 140-  
13 г Pd/C  
145° (баня)  
даны данны-  
лина.

**5Ж212.**  
линов при  
per V. Ко-  
тон 1-Homo-  
byberung.  
№ 4, 400–4  
яющем ме-  
токсифени  
ответстве  
токсис-2-( $\beta$ -  
сидные пр-  
агидангил  
40° 50 г I  
16 мл свеж-  
ения и ост-  
метилэтил-  
из сл.-эф.).  
50%-ного с-  
30%-ного с-  
ного кол-ва  
бывают 90-  
-0°, филь-  
в 100 мл т-  
воды и ост-  
ро-2-метил-  
неустойчив  
0,14 г конц.  
стализации  
сему р-ру  
ют 4,8 мл  
2 часа при  
полного ац-  
метилметос-  
36°. К р-ру  
25%-ного р-  
СН<sub>3</sub>, полу-  
эф.). Строе-  
нием. Р-р 2  
работавало  
(VIII), вы-  
К Pt (из  
25 г VIII  
соединения  
туют, р-р  
от 100 мл





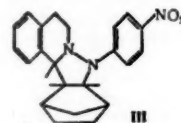
$n^{20D}$  1,4707; ди-ИМ, т. пл. 168—170°. Аналогично Ia синтезируют (указаны в-во, т. кип. в °C/мм,  $n^{20D}$  и т. пл. в °C трималеата и ди-ИМ): 16, 123/0,02, 1,466, —, —; в, 93/0,03, 1,4609, 94, —; г, 78/0,06, 1,462, —, 94; д, 99/0,8, 1,4870, 120, —; е, 105/0,025, 1,487, 95, —; ж, 99/0,25, 1,4843, —, 146; з, 100/0,02, 1,4824, —, 147; и, 116/0,06, 1,4910, 178, —; к, 90/0,03, 1,4805, —, —; л, 121/0,05, 1,4951, 127, —; м, 127/0,05, 1,4980, —, 158; н, 143/0,02, 1,500, 102, —. Смесь 0,14 моля N-амино-III и 240 г  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  кипятят 4 часа, р-р сгущают и получают 2-N-формиламино-III, выход 55,6%, т. пл. 129° (из сп.), который восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране (кипчение 4 часа) в IVa, выход 83%, т. кип. 74°/0,3 мм,  $n^{20D}$  1,5577; дихлоргидрат (ди-ХГ), т. пл. 183,5—186,5°. Аналогично из N-метиламино-III и  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  синтезируют формильное производное, т. пл. 85°, которое восстанавливают в IVb, выход 77%, т. кип. 85°/0,5 мм,  $n^{20D}$  1,5456; ХГ, т. пл. 183—184°. Р-р 0,75 г III и 0,25 моля бромомалеата в 0,5 л спирта нагревают в автоклаве 14 час. при 100°, подкисляют эфирным р-ром  $\text{HCl}$ , упаривают досуха, остаток растворяют в 750 мл воды, подщелачивают и извлекают эфиром  $\text{R}'$ -ацеталь, выход 87%, т. кип. 121°/0,05 мм,  $n^{20D}$  1,5093. К р-ру 0,16 моля ХГ  $\text{R}'$ -ацетальдегида приливают по каплям при 20° 0,157 моля N-аминоморфолина в 100 мл воды, выдерживают 12 час. при ~20°, насыщают КОН, продукт извлекают эфиром, восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  и выделяют Vd, выход 79%, т. кип. 163°/0,04 мм,  $n^{20D}$  1,5492; ди-ИМ, т. пл. 191°; дималеат, т. пл. 183°. К р-ру 0,17 моля ХГ 2-димиламиноацетальдегида приливают по каплям 0,17 моля N-амино-III, выдерживают 12 час., насыщают КОН и извлекают эфиром N-(2-диэтиламиноэтилиденил)-амино-III (выход 86%, т. кип. 185°/0,06 мм,  $n^{20D}$  1,5462), который гидрируют  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (кипчение 5 час.) в Vv, выход 86%, т. кип. 130°/0,06 мм, 131°/0,1 мм,  $n^{20D}$  1,5263; ди-ИМ, т. пл. 211°. Аналогично синтезируют (указаны в-во, т. кип. в °C/мм,  $n^{20D}$ , т. пл. в °C ди-ИМ и дималеата): Va, 116/0,08, 1,5594, 154, —; б, 99/0,03, 1,5352, —, 211; г, 160/0,2, 1,5551, —, 195; е, 160/0,05, 1,5460, —, 216,5; VIa, 105/0,025, 1,5363, —, 191 (ди-ХГ, т. пл. 201°); б, 130/0,06, 1,5263, —, 190; в, 152/0,07, 1,5495, 200, — (ди-ХГ, т. пл. 207°); г, 139/0,03, 1,5489, 133, 190; VIIa, 113,5/0,025, 1,5531, —, 161 (ди-ХГ, т. пл. 168°); б, 135/0,05, 1,5419, —, 142 (ди-ХГ, т. пл. 138°). N-фталмидоацеталь восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в эфире (кипчение 4 часа) и выделяют изониндолиноацеталь (XII), выход 64%, т. кип. 104°/0,04 мм,  $n^{20D}$  1,5128. 0,08 моля N,N-диметилгидразина обрабатывают как обычно N-изониндолиноацетальдегидом (из 0,074 моля XII), получают гидразон, т. кип. 115°/0,05 мм, который восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в IX, выход 56%, т. кип. 114°/0,05 мм,  $n^{20D}$  1,5366. К смеси 0,4 моля тетрагидроизониндолина и 50 мл воды приливают 102 г 30%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют по каплям при 5° р-р 68 г  $\text{NaNO}_2$  в 120 мл воды, размешивают 1 час при ~20°, продукт перегоняют, полученное нитрозопроизводное (т. кип. 115°/0,7 мм,  $n^{20D}$  1,5352) растворяют в эфире и восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  (кипчение 5 час.) в Xa, выход 63%, т. кип. 65°/1 мм,  $n^{20D}$  1,5173. Смесь 0,2 моля ХГ 2-димиламиноацетальдегида (XIII) и 0,21 моля  $\text{Xla}$   $n=0$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ; б  $n=2$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ; в  $n=2$ ,  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ; г  $n=2$ ,  $\text{NR}_2=\text{N}$ -пирролидил; д  $n=2$ ,  $\text{NR}_2=\text{N}$ -мор, фолд: е  $n=3$ ,  $\text{NR}_2=4$ -метилпиперазинил-1



фолд: е  $n=3$ ,  $\text{NR}_2=4$ -метилпиперазинил-1

Xa выдерживают 12 час. при 20°, р-р насыщают КОН и извлекают эфиром N-(2-димиламиноэтилиденил)-амино-4,7,8,9-тетрагидроизониндол, выход 83%, т. кип. 112°/0,7 мм,  $n^{20D}$  1,5228, гидрируемый  $\text{LiAlH}_4$  в эфире в Xb, выход 80%, т. кип. 100°/0,7 мм,  $n^{20D}$  1,5031; дибромметилат, т. пл. 201—203°. Кипятят 2 часа смесь бромгидрата тропинона-3 и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и выделяют гидразон тропинона-3, выход 62%, т. кип. 96°/

0,03 мм,  $n^{20D}$  1,543; последний восстанавливают  $\text{LiAlH}_4$  в 3-тропилигидразине, выход 82%, т. кип. 87°/0,04 мм,  $n^{20D}$  1,539, который конденсируют с XIII (см. выше) в XIb, выход 40%, т. кип. 105°/0,04 мм,  $n^{20D}$  1,510; ди-ИМ, т. пл. 224°. Иначе XIb получают из тропинона-3 и 2-димиламиноэтилгидразина. Теми же способами синтезируют (указаны в-во, т. кип. в °C/мм,  $n^{20D}$  и т. пл. в °C ди-ИМ): XIa, 87/0,04, 1,539, — (ди-ХГ, т. пл. 245°); в, 132/0,04, 1,5099, 207; г, 139/0,04, 1,5229, 210; д, 174/0,08, 1,5227, —; е, 174/0,08, 1,5227, —. Сообщение III см. РЖХим, 1959, № 5, 15445. Д. Витковский 5Ж214. Бензакридин. IV. 6,6-диметил-11-кето-6,11-дигидробенз-[b]-акридин. Cromwell N. H., David John C. Benzacridines. IV. 6,6-dimethyl-11-keto-6,11-dihydrobenz [b] acridins. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 8, 2046—2050 (англ.).—6,6-диметил-11-кето-6,11-дигидробенз-[b]-акридин (I) гидрируется над Pd/C в  $\text{C}_6\text{H}_6$  при ~3 ат в 6,6-диметил-11-кето-6,11-дигидробенз-[b]-акридин (II), т. пл. 255—268° (из сп.), из которого при кипячении 25 час. с хлоранилом в  $\text{C}_6\text{H}_6$  регенерируется I. При р-ции I с 2 молями  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в эфире образуется 12-фенил-III (III), выход 81%, т. пл. 274—276° (из бал.), превращающийся при дегидрировании хлоранилом в 12-фенил-I, выход 28%, т. пл. 185—186° (из ацетона). Спектры поглощения II и III, как  $\beta$ -амино- $\alpha,\beta$ -ненасыщ. кетонов, сходны со спектром 1-фенил-3-анилинобутен-2-она. т. пл. 108—110°. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 3Ж149. Д. Витковский 5Ж215. 1,3-дипольные присоединения азометинимина. Huisgen R., Grashey R., Laup R., Leitmann H. 1,3-Dipolare Additionen der Azomethinimine. Angew. Chem., 1960, 72, № 12, 416—417 (нем.).—Основание (I), получаемое при действии пиридина на бромид 2-(R-анилино)-3,4-дигидроизохинолина (II,  $\text{R}=\text{NO}_2$ ), легко присоединяется при ~20° к двойной связи норборнена, образуя аддукт (III). Аналогичные аддукты, кроме I, дают азометинимины, получаемые из соединений II ( $\text{R}=\text{o-NO}_2$ ,  $\text{n-Cl}$  или  $\text{H}$ ), 2-уридо-3,4-



дигидроизохинолина и аналогичных производных 1-алкокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и диазиридов. Вместо норборнена могут применяться диклопентадиен, норборнадие, диметилловый эфир 3,6-эпиметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой к-ты, стирол, 1,2-дигидроафталин, инден и тому подобные соединения, а также  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. эфиры, кетоны, нитрилы и нитросоединения. Эфиры малеиновой и фумаровой кислот дают стереоизомерные аддукты. Значительно медленнее реагируют соединения с изолированной двойной связью, как циклопентен, циклогексен, аллилбензол и т. п. Присоединение I к тройной связи приводит с выходом 70—100% к  $\Delta^2$ -пиразолинам. Изонитрат, горчичное масло и карбонимиды дают 1,2,4-триазолидин-2-триазолидин-2-оны и 3-амино-1,2,4-триазолидины. М. К. 5Ж216. Алкилгидразины в реакции Манниха: удобный синтез  $\Delta^2$ -пиразолинов. Hinman R. L., Ellison Ralph D., Campbell Richard D. Alkylhydrazines in the Mannich reaction; a convenient synthesis of  $\Delta^2$ -pyrazolines. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 15, 3988—3992 (англ.).—Реакция триметилгидразина (I) с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  приводит к  $\beta$ -триметилгидразинопропиофенону (II); 1,2-диалкилгидразины (IIIa) и алкил  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , в  $\text{n-C}_3\text{H}_7$  дают в тех же условиях 1,2-диалкил-3-фенил- $\Delta^2$ -пиразолины (IVa)—строение IVa подтверждено гидрированием над Pd/C (50°, ~3 ат) в 1,2-диметил-3-фенилпиразолидин, выход 73%, т. кип. 72°/1,2 мм,  $n^{21D}$  1,5318 [шкрат, т. пл. 175—

от  $\text{LiAlH}_4$  (из с.п.); йодметилат (ИМ), т. пл. 178—179° (из с.п.); синтезированный также восстановлением 1,2-диметил-3-фенилпиразолона-5  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране; при озолизе IVa получена бензойная к-та. III (алкил-изо- $\text{C}_6\text{H}_7$ ) не реагирует с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ . При р-ции IIIa с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  образуются смесь IVa и 1,2-диметил-3-фенил-4-карбонил- $\Delta^3$ -пиразолина, гидролизованного и декарбонилированного в IVa. Р-ция IIIa с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  приводит к смеси изомеров, из которой хроматографированием из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в петр. эфире выделен 1,2-диметил-3-бензил- $\Delta^3$ -пиразолин (V), выход 22%, т. кип. 98°/1,7 мм; ИМ, т. пл. 187—188°; наличие V подтверждено озолизом смеси, причем выделена бензилуксусная к-та. При р-ции метилгидразина с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  получены идентифицируемые продукты, но в применении к  $\beta$ -диметиламинопропиофенону (VI) эта р-ция дает 1-метил-3-фенил- $\Delta^3$ -пиразолин (VII). Строение синтезированных в-в подтверждено УФ-спектрами. В ходовой р-р 0,1 моля I в 100 мл абс. спирта пропускают сухой HCl до кислой р-ции, добавляют 0,25 моля параформа и 0,1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ , кипятят 3 часа, выливают в 0,4 л воды, извлекают эфиром, подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , продукт извлекают эфиром, хроматографируют в петр. эфире на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают разлагающийся при перегонке II, выход 45%, ИМ, т. пл. 195° (разл.); тозилат, т. пл. 150—151° (разл.). 0,1 моля хлоргидрата (XI) IIIa—в, 0,2 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  и 0,2 моля параформа в 0,2 л абс. спирта кипятят 24 часа, сгущают в вакууме, выливают 0,6 л воды, извлекают эфиром, подщелачивают 20%-ным NaOH и извлекают эфиром (указаны в-во, выход в % и т. кип. в °C/мм): IVa, 41, 71/4,2 (8/2) [шкрат, т. пл. 122° (разл.; из абс. с.п.), ИМ, т. пл. 150° (разл.)]; 6, 50, 94—95/2; в, 26, 110/1,5. Р-р 0,15 моля XI VI, 0,33 моля  $\text{H}_2\text{NNHCH}_3$  и 0,39 моля  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 300 мл 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 48 час., при 100°, подщелачивают 20%-ным NaOH и извлекают эфиром VII, XI, т. пл. 162° (из с.п.), 197° (после возгонки при 140°/1,2 мм).

5Ж217. Получение пиразолов реакцией  $\beta$ -дикетона с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты. F. I. L., Walter B. H. The preparation of pyrazoles by reaction between  $\beta$ -diketones and ethyl diazoacetate. J. Chem. Soc., 1960, Apr., 1588—1593 (англ.). Усовершенствована и расширена р-ция  $\text{CH}_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  (I) с  $\beta$ -дикетонами (Klages, J. prakt. Chem., 1902, 65, 387) на следующие  $\text{RCOCH}_2\text{COR}'$  (II, где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ; в  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) и показано, что наряду с этиловым эфиром 4-R-5-R'-карбонилпиразолокарбонистой-3 к-ты (IIIa—г) в случае несимметричных IIa—б получается большое кол-во изомерного этилового эфира 4-R'-5-R-карбонилпиразолокарбонистой-3 к-ты (IVa—б). Строение II и IV установлено окислением ацетилпиразолов  $\text{NaIO}_4$  а арилпиразолов надуксусной к-той. Образование при р-ции I с II побочного продукта объясняется расщеплением дикетона, напр. II, в ацетофенон, который с I дает этиловый эфир 4-фенилпиразолокарбонистой-3 к-ты (V). При окислении IIIa—б  $\text{NaBrO}$  в качестве главных продуктов получают 5-бром-4-фенил- или 5-бром-4-метоксифенилпиразолокарбонистой-3 к-ты (VI, VII) соответственно. VI при дальнейшем действии  $\text{Br}_2$  в щел. р-ре переходит в 3,5-дибром-4-фенилпиразол (VIII). Показано, что IIIa (к-та) и IVa (к-та) при метилировании образуют как  $\text{N}(1)$ , так и  $\text{N}(2)$ -производные, строение которых устанавливается относительной скоростью этерификации метанольным HCl (см. РЖХим, 1958, № 2, 4630). К горячему р-ру 1,1 г КОН в 80 мл абс. спирта прибавляют 2,0 г IIIa и затем 2,3 г I, кипятят 10 мин., быстро отгоняют спирт, р-р остатка в воде подкисляют HCl и получают IIIa, выход 40%, т. пл. 124—124,5° (из воды). Аналогично полученный р-р из 48,7 г IIIa, 34,2 г I и 16,8 г КОН в 700 мл абс. спирта кипятят 30 мин., отгоняют

спирт, прибавляют 750 мл воды, экстрагируют эфиром масло (экстракт А), водн. р-р подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , извлекают эфиром, промывают р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , эфир удаляют, остаток обрабатывают 700 мл 1 н. NaOH, отгоняют 1,5 часа с паром  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ , охлаждают, подкисляют HCl и отделяют IIIa (к-ту), выход 46%, т. пл. 214,5—215° (из воды). Экстракт А промывают 2 н. NaOH (10·25 мл), водн. слой подкисляют и извлекают эфиром масло (6,8 г), которое растворяют в 50 мл 2 н. NaOH, отфильтровывают 0,35 г неочищ. кристаллов V, фильтрат разбавляют водой до 250 мл и 1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  осаждают еще 0,45 г тех же кристаллов, т. пл. 166—167° (из водн. с.п.), которые при гидролизе 2 н. NaOH дают 0,35 г V (к-ты), т. пл. 257° (разл.; из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Дальнейшее прибавление 1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  вызывает осаждение 1,7 г IVa, т. пл. 121—121,5° (из водн. с.п.), который гидролизуют 2 н. NaOH в IVa (к-ту), т. пл. 239—240° (из водн. с.п.). Из 6 г ацетофенона, 5,7 г I и метанольного КОН выделяют 0,15 г V (к-ты), идентичную с указанной выше. Из 22,4 г IIg, 11,4 г I и 5,6 г КОН в абс. спирте аналогично IIa получают IIlg (к-ту), выход 43%, т. пл. 211—211,5° (из водн. с.п.); выделен также IIlg, т. пл. 128—128,5° (из с.-петр. эф.), и немного V, т. пл. 168—169°. Конденсируют 0,235 моля IIб с 0,235 моля I и остаток после удаления спирта растворяют в 1,2 л воды, прибавляют 10 мл 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и экстрагируют эфиром, добавляют к водн. слою 2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (50 мл) до pH 9, извлекают эфиром масло, которое растворяют в 2 н. NaOH и 2 часа пропускают водн. пар, подкисляют и получают IIб (к-ту), выход 31%, т. пл. 222,5—223° (из воды). Эфирный р-р экстрагируют 2 н. NaOH (9×20 мл), отфильтровывают 0,6 г в-ва, т. пл. 171—173°, которое при гидролизе 2 н. NaOH дает 4-н-метоксифенилпиразолокарбонистую-3 к-ту, т. пл. 265° (разл.). Профильтровывают водн. р-р, подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , осадок растворяют в 60 мл 2 н. NaOH, разбавляют 340 мл воды и 1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  фракционированно осаждают кристаллы, из которых после гидролиза получают 1,3 г IVб (к-ты), т. пл. 220,5—221° (из 50%-ного с.п.); из маточного р-ра после гидролиза выделяют 0,4 г 4-н-метоксифенилпиразолокарбонистой-3 к-ты, идентично с к-той, полученной из  $\beta$ -метоксинацетофенона, I и КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . К 2,92 г IIlg в 25 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 15 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0° прибавляют 38%-ную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выдерживают 24 часа при ~20°, выливают на лед, осадок гидролизуют 2 н. NaOH, щел. р-р подкисляют 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с паром отгоняют фенол, остаток упаривают и получают 1,6 г 4-фенилпиразолокарбонистой-3,5 к-ты (IX), т. пл. 249—250° (разл.; из воды). Аналогично из IVa (выдержка 3 дня) получают фенол и 4-метилпиразолокарбонистую-3,5 к-ту (X), т. пл. 316—316,5° (разл.), и из IVб выделяют  $\beta$ -метоксифенол и X. К р-ру  $\text{NaBrO}$  (из 13,8 г  $\text{Br}_2$ , 12,5 г NaOH и 80 мл воды) при 0° прибавляют 6 г IIIa, выдерживают 30 мин. при 0° и 2 часа при ~20°, кипятят для удаления  $\text{CHBr}_3$ , разбавляют 30 мл воды, подкисляют конц. HCl, отделяют осадок, растворяют его в эфире и 5%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  извлекают 4 г VI, т. пл. 223—223,5° (из водн. с.п.). Из кислого маточного р-ра эфиром экстрагируют 1,2 г IX. Аналогично IIб дает VII, т. пл. 217,5—218° (из водн. с.п.). 0,75 г IX прибавляют к холодному р-ру 0,58 г  $\text{Br}_2$  и 1 г NaOH в 6 мл воды, через 2 часа подкисляют и выделяют 0,45 г VI, 2,67 г VI в 5 мл 2 н. NaOH прибавляют к охлажденному р-ру 2,34 г  $\text{Br}_2$  и 2 г NaOH в 30 мл воды, выдерживают 2 часа при 20°, разбавляют водой, извлекают примеси эфиром, подкисляют конц. HCl, кипятят и выделяют VIII, т. пл. 157—157,5° (из бал.-петр. эф.). Кипятят 14,6 г IIlg, 10,7 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 2,8 г КОН в 350 мл спирта, гидролизуют кипячением смеси с избытком КОН, спирт отгоняют с паром, подкисляют осадок, встряхивают с 50%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и эфиром, который отбрасывают. Водн. слой подкисляют конц. HCl и экстра-



гируют смесью  $C_6H_5$ -эфир (1:1). Из органич. слоя отгоняют р-рители, остаток кипятят 3 часа с 183 г 1%-ного  $HCl$  в  $CH_3OH$ , спирт отгоняют, остаток растворяют в эфире и экстрагируют 5%-ным  $NaHCO_3$  пространственно экранированную 1-метил-3-бензил-4-фенилпиразолкарбоновую-5 к-ту, выход 5,6 г, т. пл. 181—182° (из разб.  $CH_3COOH$ ). Эфирный р-р упаривают, остаток 2 раза этерифицируют, кристаллизуют из воды, спирта, гидролизуют 2 н.  $NaOH$ , подкисляют и получают 4,3 г 1-метил-5-бензил-4-фенилпиразолкарбоновую-3 к-ты, т. пл. 213° (из водн. сп.). К 11,5 г IIIa (к-ты) в 25 мл 20%-ного  $NaOH$  прибавляют (30—40°, 10 мин.) 15,7 г  $(CH_3)_2SO_4$ , размешивают 50 мин., подерживая  $pH > 11$  прибавлением щелочи, добавляют 15 мл воды, подкисляют, осадок кипятят 3 часа с 215 г 0,5%-ного  $HCl$  в  $CH_3OH$ , отгоняют  $CH_3OH$ , остаток растворяют в эфире и извлекают 5%-ным  $NaHCO_3$  10 г пространственно экранированной 1-метил-3-ацетил-4-фенилпиразолкарбоновой-5 к-ты, т. пл. 187—188° (из водн. сп.). Эфирный р-р упаривают, остаток гидролизуют (~100°, 9 час.) смесью конц.  $H_2SO_4$ , лед.  $CH_3COOH$  и воды (по 30 мл), выливают в воду, продукты экстрагируют эфиром, из которого 5%-ным  $NaHCO_3$  извлекают (процесс этерификации и разделения повторяют дважды) 1 г пространственно неэкранированной 1-метил-5-ацетил-4-фенилпиразолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 206° (из водн. сп.). Аналогично из IIIb получают 1-метил-3-ацетил-4-*n*-метоксифенилпиразолкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 163° (из бэл.-этилацетата), и 1-метил-5-ацетил-4-*n*-метоксифенилпиразолкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 164,5—185° (из водн. сп.).

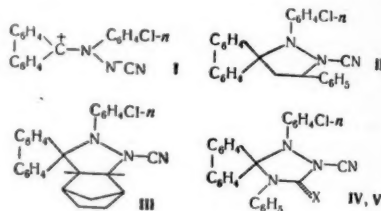
Б. Дубинин

5Ж218. Идентификация 2,4-динитрофенилгидразона этилбензоилacetата и производного от него пиразолона. Silverstein Robert M., Shooley James N. Identities of ethyl benzoylacetate 2,4-dinitrophenylhydrazones and its derived pyrazolone. Absolute configuration of syn and anti isomers. (J. Organ. Chem., 1960, 25, № 8, 1355—1358 (англ.).—Этиловый эфир бензоилуксусной к-ты (I) образует при ~20° 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (II), т. пл. 164—166° (из сп. этилацетата), 163—164° (из  $CH_3COOH$ , моносольтат),  $\lambda$ (макс.) 378 мμ, отличающийся от в-в с т. пл. 222—223° и 246—247°,  $\lambda$ (макс.), 379 мμ, описанных ранее (см. Campbell N. R., Analyst., 1936, 61, 391; РЖХим, 1955, № 12, 23583). По-видимому, в-ва с т. пл. 222—223° и 246—247° являются смесями различных кол-в II с ДНФГ ацетофенона, т. пл. 247—248°,  $\lambda$ (макс.) 378 мμ, образующегося в процессе р-ции в результате дикарбоксилирования I. С другой стороны в-во, т. пл. 160—161°, описанное (см. РЖХим, 1955, № 20, 45766) как 1-(2,4-динитрофенил)-3-фенилпиразолон-5 (III), по всем характеристикам идентично соединению II. Действительный III, т. пл. 203—204° (из бэл.-петр. эф.), получен циклизацией II при действии  $C_2H_5ONa$  в спирте (15 мин., ~20°). На солнечном свете II изомеризуется в неустойчивую форму (IIa), из которой при кратковременном кипячении с водно-спирт.  $HCl$  регенерируется II. Сопоставлением спектральных характеристик II и IIa с таковыми *син*- и *анти*-форм ДНФГ ацетофенона установлено, что II имеет *син*-конфигурацию, а IIa *анти*-конфигурацию. Насыщ. р-р II в  $C_6H_6$  выставляют в боросиликатном сосуде на солнечном свете на 14 дней, отгоняют р-рители и из остатка извлекают спиртом IIa, выход 5%, т. пл. 121—122,5° (из бэл.-петр. эф.). Приведены  $\lambda$ (макс.) и  $\epsilon$  описанных соединений.

М. Карапетян

5Ж219. 1,3-диполярные присоединения азометининов. Huisgen Rolf, Eckell Albrecht. 1,3-Dipolar Additionen der Azomethinimine. (Tetrahedron Letters, 1960, № 12, 5—8 (нем.).—Азометинимины реагируют с этиленовыми и ацетиленовыми соединениями как дивалентные, образуя пятичленные циклич. аддукты. Так, при нагревании соединения (I) и нор-

борнена с избытком стирола при 70° образуются пиразолидины (II), выход 92%, т. пл. 183—184° (разл.), и (III), выход 90%. Аналогичные аддукты дают (в смб. как приведен выход аддукта в %) дициклопентадиен (45), норборнадиен (79) и бицикло-[2,2,1]-пентен-2-нитрил-5 (91). Так же реагируют с I  $\alpha,\beta$ -ненасыщ. карбонильные соединения и нитрилы при 80—90° и ацетиленовые соединения при 60—80° (приведены исходные



диполярнофил, выход в % и т. пл. в °C аддукта):  $CH_2=CHCOOCH_3$ , 85, 124—125;  $CH_2=CHCN$ , 83, 176;  $n\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4CH=CHCOOCH_3$ , 76, 156—158; диметиловый эфир маленовой к-ты, 66, 176—177;  $CH\equiv CH$ , —, 151—152;  $C_6H_5C\equiv CH$ , 75, 172;  $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$ , 28, 202—203; 1-гексин, 35, 196—197; диметилацеталь пропина, 67, 168;  $H_2COOC\equiv CCOOCH_3$  реагирует с I при ~20°, образуя производное  $\Delta^3$ -пиразолина, 93, 98—100. Особенно активны как диполярнофилы фенилзотионат и фенилзотионид, образуя аддукты (IV, X—O), т. пл. 172—173° (разл.), и (V, X=S). Другие азометинимины реагируют аналогично. Спектральные характеристики согласуются с предложенным строением аддуктов. Р-ция протекает настолько гладко, что может быть использована для характеристики жидких олефинов.

М. Карапетян

5Ж220. Реакция производных ацетилена с диазаметными диазометанами. Hüttel Rudolf, Riedl Josef, Martin Hedwig, Franke Karl. Umsetzung von Acetylen-derivaten mit disubstituierten Diazomethanverbindungen. (Chem. Ber., 1960, 93, № 6, 1425—1432 (нем.).—Взаимодействием производных ацетилена  $RC\equiv CR'$  (где  $R=H$ ) и диазамет. диазометана  $R''R'''CN_2$  синтезируются 5-R'-3-R''-3-R'''-пиразолины (Ia—ж, где  $a$  R' =  $COOCH_3$ , R'' = R''' =  $n\text{-}BrC_6H_4$ , 6 R' =  $COOCH_3$ , R'' = R''' =  $n\text{-}CH_2OC_6H_4$ ; в R' =  $COOCH_3$ , R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $CH_3$ ; г R' =  $COOCH_3$ , R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $n\text{-}BrC_6H_4$ ; д R' =  $CHO$ , R'' = R''' =  $C_6H_5$ ; е R' = R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $CH_3$ ; ж R' =  $n\text{-}CH_2C_6H_4$ , R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $CH_3$ ). При р-ции  $n\text{-}CH_2C_6H_4\equiv CH$  и  $(C_6H_5)_2CN_2$  выделен 3,4-дифенил-5-*n*-толилпиразол (II), являющийся продуктом стабилизации нестойкого промежуточного пиразолинина. Аналогично этому из  $HC\equiv CCOOCH_3$  и *n*-диметиламинодифенилдиазометана (III) получен метиловый эфир 3-фенил-4-(*n*-диметиламинофенил)-пиразолкарбоновой к-ты (IV), гидролизанный в соответствующую к-ту, т. пл. 240—241° (из сп.), которая дикарбоксилирована при 300—310° в 3-фенил-4-(*n*-диметиламинофенил)-пиразол (V), т. пл. 153,5—154° (из лигр.), строение которого подтверждено встречным синтезом. Присоединение  $R''R'''CN_2$  к  $RC\equiv CR'$ , при  $R=C_6H_5$ , происходит в противоположном порядке, в результате чего получены 5-фенил-4-R'-3-R''-3-R'''-пиразолины (VIa—в, где а R' =  $COOCH_3$ , R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $CH_3$ ; б R' =  $CHO$ , R'' = R''' =  $C_6H_5$ ; в R' =  $CHO$ , R'' =  $C_6H_5$ , R''' =  $CH_3$ ); аналогично синтезированы 4-карбометокси-3,3-дифенил-5-(*n*-толил)-пиразолины (VII); из метилового эфира ацетилдифенилкарбоновой к-ты и фенил-(*n*-метоксифенил)-диазометана получен 3-фенил-3-*n*-метоксифенил-4,5-дикарбометокси-пиразолин (VIII). При длительной р-ции эфирного р-ра  $C_6H_5C\equiv CCOOCH_3$  с р-ром 1 экв  $C_6H_5CHN_2$  в петр. эфире получена смесь в-в, разделенная кристаллич.

уется пи-  
(разл.),  
ют (в со-  
поэнтации  
ентен-2-ли-  
сш, карбо-  
и ацетил-  
исходны

и п

и v

кта):  $\text{CH}_2=$   
176;  $\text{n-NO}_2$   
овый эфир  
, 151—152;  
—203; 1-те-  
ли, 67, 168  
0°, образу-  
особенно ак-  
и фенил-  
т. пл. 172—  
лимы рез-  
истинки со-  
ктов. Р-д-  
ь использо-

Карачин-  
и с диаме-  
f, Riedl  
rl. Umsel-  
rten Diazo-  
№ 6, 1425—  
а ацетил-  
азометана  
разолины  
=  $\text{n-BrC}_6\text{H}_4$ ;  
=  $\text{COOCH}_3$ ;  
 $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' =$   
 $\text{R}' = \text{R}'' =$   
 $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  
( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $_2\text{CN}$ ;  
( ), являю-  
промежу-  
из  $\text{HC}\equiv$   
азометана  
н-димети-  
гидроли-  
0—241° (п  
00—310°  
(V), т. пл.  
одтвержде-  
"R"CN<sub>2</sub> в  
оположени-  
нил-4-R-3-  
=  $\text{COOCH}_3$ ;  
R'' =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  
ко свято-  
толил)-пи-  
лендикар-  
азометана  
ометона-  
эфирный  
N<sub>2</sub> в пет-  
исталин-

пией из  $\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  на метиловые эфиры 3,4-дифе-  
нил- и 3,5-дифенилпиразолокарбоновых к-т (IX, X); IX,  
выход 23,4%, т. пл. 215°; X, выход 35%, т. пл.  
180—181°; кроме того, выделены 2 фракции, состоящие  
из смеси IX и X. С целью идентификации IX гидролизо-  
ван и декарбоксилирован в 3,4-дифенилпиразол,  
т. пл. 154—155°; из X получены соответствующая к-та,  
т. пл. 282—285° (разл.), и 3,5-дифенилпиразол, т. пл.  
190—200°. Некоторые из синтезированных пиразололе-  
нов нагреванием выше т-ры плавления превращены в  
производные пиразола. 60 г *n*-метоксибензофенона  
(XI), 50 г безводн. гидразина и 45 мл абс. спирта ки-  
пятят 40 час. и отделяют при 0° гидразин XI, выход  
80%, т. пл. 94—96° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  или абс. сп.); аналогич-  
но (кипчение 12 час., 3 часа) синтезируют гидразино  
н-диметиламинобензофенона, выход 61%, т. пл. 130—  
131° (из абс. сп.), и *n*-нитробензофенона, выход 77%,  
т. пл. 86° (из сп.), которые восстанавливают встрихи-  
ванием с  $\text{Ag}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{MgSO}_4$  в петр. эфире в  
III и *n*-нитродифенилдиазометан, выход 95%, т. пл.  
70—78° (разл.). Р-р 1 моля  $\text{R}''\text{R}'''\text{CN}_2$  в абс. эфире  
смешивают с эфирным р-ром  $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ , выдерживают в  
темноте до обесцвечивания (от нескольких секунд до  
нескольких дней), отгоняют эфир или разбавляют р-р  
петр. эфиром и получают (указаны в-во, выход в %  
и т. пл. в °C): Ia, 90, 106—108 (из петр. эф.); б, —, 92  
(из эф.-петр. эф.); в, —, 82—83 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); г, —, 95  
(вторичная т. пл. 192—230°); д, —, 94 (вторичная т. пл.  
155—158°); е, 91, 85—86 (из сп.); ж, 74, 96,5—97; II, 78,  
230,5—251 (из сп.); IV, 74, 239—242 (из сп.); VIa, 48,  
173,5—174,5 (из лигр.); б, 83, 158—159 (из сп.); в, 82,  
128—129 (из петр. эф.); VII, 24, 92—96; VIII, 53, 114—  
115; при получении VIII сначала выкристаллизовыва-  
ется немного *n*-метоксибензофеноназина, т. пл. 131—  
132°. Нагревают Ia, б выше т-ры плавления и получают  
3,4-бис-(*n*-бромфенил)- и 3,4-бис-(*n*-метоксифенил)-5-  
карбометоксипиразолы, т. пл. 211—212° и 164—165°  
(из бал.) соответственно. 1 г VIII в 50 мл 10%-ного спирта.  
KOH кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель и извлекают  
эфиром II, выход 93%. 4,2 г 4'-диметиламинодезокси-  
бензоина и 3 мл  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  приливают (вначале при  
охлаждении) к р-ру 0,5 г Na в 20 мл абс. спирта, остав-  
ляют на 14 дней при ~20°, добавляют 100 мл воды,  
фильтрат нейтрализуют и отделяют *n*-диметиламино-  
фенилбензоилалкоголь, выход 82,5%, т. пл. 86,5—  
87,5°; 2,6 г последнего, 70 мл спирта и 0,75 г 80%-ного  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нагревают до кипения, отгоняют спирт и  
получают V, выход 89%. Аналогично из 4-диметила-  
минодезоксibenzoина синтезируют фенил-(*n*-диметила-  
минобензоин)-ацетальдегид, выход 14%, т. пл. 111—  
113°; и 4-фенил-3-(*n*-диметиламинофенил)-пиразол,  
выход 48%, т. пл. 145,5—146,5° (из лигр.). Л. Щукина  
5Ж221. О перегруппировке 3,3-дизамещенных пи-  
разолинов. Hüttel Rudolf, Franke Karl, Mar-  
tin Hedwig, Riedl Josef. Zur Kenntnis der Um-  
lagerung 3,3-disubstituierter Pyrazoline. «Chem. Ber.»  
1960, 93, № 6, 1433—1446 (нем.). Описанные 5-R-3-R'-3-  
R''-пиразолины (Ia-г, где  $\text{R} = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ; б  $\text{R} = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{n-BrC}_6\text{H}_4$ ;  
в  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ; г  $\text{R} = \text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) при нагревании и действии к-т или щело-  
чи подвергают пиразолино-пиразольной перегру-  
пировке (см. Jan van Alphen Recueil Trav. chim. Pays-  
Bas, 1943, 62, 485), причем один из заместителей при C<sub>5</sub>  
перемещается в положение 4, если же положение 4  
завязано, то заместитель при C<sub>4</sub> элиминируется или ми-  
грирует в положение 1 (2). Продукты перегруппировки  
в целях идентификации гидролизуют, декарбоксили-  
руют и идентифицируют в виде образующихся пира-  
золов. 100 мг Ia медленно нагревают до 143—146° или  
кипятят с водой и получают 3-метил-4-фенил-5-карбо-  
метоксипиразол, выход 60—90%, т. пл. 154° (из петр.  
эф.), который гидролизуют 10%-ным NaOH при ~20°  
в к-ту, т. пл. 253—254° (разл.; из сп.), декарбоксили-

руемым при 255°/12 мм в 3-метил-4-фенилпиразол, т. пл.  
140—141°. 4 г Ib в 100 мл спирта кипятят 20 мин. и про-  
дукт разделяют фракционной кристаллизацией из  
спирта на 3-фенил-4-(*n*-бромфенил)-5-карбометокси-  
пиразол (II), выход 0,9 г, т. пл. 229—230°, и фракцию, вы-  
ход 1,78 г, которую гидролизуют, декарбоксилируют и  
получают смесь, состоящую из 5,7% 3-фенил-4-(*n*-бром-  
фенил)-пиразола (III) и 94,3% 3-(*n*-бромфенил)-4-фе-  
нилпиразола (IV), что соответствует содержанию в  
продукте перегруппировки 25% II и 42% 3-(*n*-бромфе-  
нил)-4-фенил-5-карбометоксипиразола. II гидролизуют  
5%-ным водно-спирт. KOH в 3-фенил-4-(*n*-бромфенил)-  
пиразолокарбоновую-5 к-ту, выход 93%, т. пл. 249—252°,  
которую декарбоксилируют в III, т. пл. 133—134° (из  
лигр.). Для синтеза III в охлаждаемый р-р 70 г *n*-бром-  
фенил-4-фенил-5-карбометоксипиразола (V), выход 67%,  
т. пл. 146—147° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 1 г Na в 15 мл абс.  
спирта добавляют 5 мл  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , выдерживают 3 часа  
при 0°, вносят 12 г V, оставляют на несколько дней,  
разбавляют водой, р-р подкисляют HCl и отделяют  
н-бромфенилбензоилалкоголь (VI), выход 68,5%,  
т. пл. 130—132° (из сп.). 3,5 г VI в 100 мл спирта ки-  
пятят с 0,81 мл 80%-ного  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и выделяют III, вы-  
ход 24%. Тем же путем из *n*-бромфенилбензоилкетона  
синтезируют фенил-*n*-бромбензоилалкоголь, вы-  
ход 60,5%, т. пл. 107—108° (из сп.), и IV, выход 57%,  
т. пл. 164—165°. 100 мг Iv нагревают при 90° и из про-  
дукта извлекают кипящим лигроином 3-метил-4,5-дифе-  
нилпиразол, выход 85%, т. пл. 175° (из сп.). Аналогич-  
но или кипячением с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{OH}$  Ig превра-  
щают в 3-метил-4-фенил-5-(*n*-толил)-пиразол (VII),  
выход 90%, т. пл. 170—171° (из сп.). 12 г фенилацетона  
в 0,2 л эфира и 8 г  $\text{NaNH}_2$  кипятят 4 часа в токе  $\text{N}_2$ , от-  
деляют  $\text{NaNH}_2$  приливают 6 г  $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  в эфире,  
подкисляют и из эфирного слоя выделяют 1-фенил-1-  
(*n*-толил)-ацетон, выход 46%, т. пл. 83—84° (из сп.), ко-  
торый нагреванием с  $\text{N}_2\text{H}_4$  в спирте превращают в VII,  
выход 74%. 1 г 3,3,5-трифенил-4-карбометоксипира-  
золина (VIII) и 2 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают 3 часа при  
100°, выливают в 40 мл воды и отделяют 3,4,5-трифе-  
нил-1-карбометоксипиразол, выход 33%, т. пл. 200—201°  
(из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); маточный р-р сгущают и получают 1,3,5-  
трифенил-4-карбометоксипиразол (IX), выход 31%,  
т. пл. 140—141°; при нагревании VIII с антидидом ма-  
лениновой к-ты или спирта. KOH, при действии холодной  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при 190° без катализаторов получают то же  
в-во, или 3,4,5-трифенилпиразол и IX, гидролизуемый в  
1,3,5-трифенилпиразолокарбоновую-4 к-ту, т. пл. 238°  
(разл.), которую декарбоксилируют в 1,3,5-трифенил-  
пиразол, т. пл. 139—140°. К р-ру 5-фенил-4-3-R'-3-R''-  
пиразолина (X, где  $\text{R} = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ) в  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  приливают несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отделя-  
ют 3-метил-4,5-дифенилпиразол, выход 85%, т. пл. 173—  
174°. X настолько устойчив, что при действии спирта  
щелочи при 20° гидролизуется без перегруппировки в  
3-метил-3,5-дифенилпиразолокарбоновую-4 к-ту, вы-  
ход 58%, т. пл. 162—164° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Описан-  
ные выше способами X превращают в 3-метил-4,5-дифе-  
нилпиразол, выход 51%, т. пл. 173° (из петр. эф.), или  
окисляют действием KOH и  $\text{AgNO}_3$  в 3-метил-3,5-дифе-  
нилпиразолокарбоновую-4 к-ту, выход 60%, т. пл.  
163—164° (разл.). При нагревании 3-фенил-3-*n*-метокси-  
фенил-4,5-дикарбометоксипиразолина (XI) с  $\text{CH}_3$ -  
COOH и действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают 71,5% 3-фенил-4-(*n*-  
метоксифенил)-5-карбометоксипиразол (XII), т. пл.  
238—239° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); при 190° превращают XI в смесь  
XII и *N*-метил-XII, т. пл. 114—115°; при действии мета-  
ольной щелочи из XI получают 3-фенил-4-(*n*-метокси-  
фенил)-5-карбометоксипиразол (XIII), выход 73%, т. пл.  
219—220°. *N*-метил-XII гидролизуют в *N*-метил-XIII,  
выход 81%, т. пл. 224—225° (разл.). XIII и *N*-метил-XIII  
декарбоксилируют в 3-фенил-4-(*n*-метоксифенил)-пира-

зол (XIV), выход 76% т. пл. 130—131° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), и N-метил-XIV, выход 73%, т. пл. 132,5—133,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Для синтеза XIV из фенил-(*n*-метоксибензилкетона) и  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (см. выше) получают *n*-метоксифенилбензоилацетальдегид, выход 79%, т. пл. 114—115° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), превращаемый нагреванием с  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в спирте в XIV, выход 71%. XIV метилируют  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  в присутствии NaOH на холоду в N-метил-XIV. Для составления из *n*-метоксифенилбензилкетона и  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  синтезируют фенил-*n*-анизоилацетальдегид, выход 82%, т. пл. 81—82°, и 4-фенил-3-(*n*-метоксифенил)-пиразол, т. пл. 127—127,5° (из лагр.).

Л. Шуккина

**5Ж222. Реакции соединений, родственных тиюгидантону.** II. Окисление 2-тиогидантона и бензальпроизводных азотной кислотой. Shirai Hideaki, Yashiro Tamotu. «Nagoya-sirintu дайгаку якугаку-бу кйё, Bull. Nagoya Univ. Pharm. School, 1959, № 7, 42—44 (японск.).—Окисление 2-тиогидантона (I) (0,3г) 10-кратным кол-вом  $\text{HNO}_3$  (*d* 1,1) при ~20° (р-ция экзотермична) дает парабановую к-ту, выход 0,24 г, т. пл. 242—244° (из сп.); в этих же условиях из 0,4 г тидантона (II) получено 0,13 г 1-нитротидантона, т. пл. 170° (разл.). При действии на I дымящей  $\text{HNO}_3$  или смеси конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуются смолы. При действии  $\text{HNO}_3$  (*d* 1,1) на 0,2 г 5-бензаль-2-тиогидантона, 5-(*n*-хлорбензаль)-2-тиогидантона или 5-(*n*-метоксибензаль)-2-тиогидантона образуются соответственно 5-бензальгидантонин, выход 0,14 г, т. пл. 220°, 5-(*n*-хлорбензаль)-гидантонин, выход 0,15 г, т. пл. 236°, или 5-(*n*-метоксибензаль)-гидантонин, выход 0,15 г, т. пл. 178°. При нагревании (~100° 2 часа) смеси 0,5 г I или 1-ацетил-2-тиогидантона с 10 мл воды и 0,45 г  $\text{SiCH}_2\text{COOH}$  образуется II, выход соответственно 0,32 или 0,21 г, т. пл. 220°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, № 24, 77001.

Л. Яновская

**5Ж223. Реакции соединений, родственных тиюгидантону.** III. Алкилирование 5-бензаль-2-тиогидантонов. Shirai Hideaki, Yashiro Tamotu. «Nagoya-sirintu дайгаку якугаку-бу кйё, Bull. Nagoya Univ. Pharm. School, 1959, № 7, 44—48 (японск.).—Разработаны условия моно- и диалкилирования 5-бензаль-2-тиогидантона (I). Диалкильные производные I при действии конц. HCl превращаются в 3-алкил-5-бензальгидантоны (II). Смесь 0,5 г I, 20 мл 50%-ного спирта, 0,14 г KOH и 0,35 г  $\text{CH}_3\text{J}$  нагревают (~100°, 3 часа), упаривают, получают 0,21 г 2-метилмеркапто-3-метил-5-бензальгидантона, т. пл. 105° (из сп.); из маточного р-ра выделяют 0,11 г 2-метилмеркапто-5-бензальгидантона (III), т. пл. 202° (из сп.). Аналогично из 0,5 г I и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  получают 0,13 г 2-этилмеркапто-5-бензальгидантона (IV), т. пл. 165—166° (из сп.), и 0,27 г 2-этилмеркапто-3-этил-5-бензальгидантона (см. Treat B. Johnson, Ben H. Nicolet, J. Amer. Chem. Soc., 1912, 34, 1048). 0,8 г I, 30 мл спирта, 0,22 г KOH и 0,6 г  $\text{CH}_3\text{J}$  нагревают 5 час. при 100—110°, упаривают, получают 0,82 г III; также из 0,8 г I и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  получают 0,86 г IV. При нагревании 0,2 г I в 20 мл спирта с 0,2 г  $\text{CH}_3\text{J}$  (~100°, 3 часа) получают 5-бензальгидантонин (V), выход 0,15 г, т. пл. 220°. Аналогично III и IV из 0,8 г I получают [даны алкилбромид, конечный продукт, выход в г, т. пл. в °C (из сп.)]: *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , 2-*n*-пропилмеркапто-5-бензальгидантонин, 0,87, 158—159; *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , 2-*n*-бутилмеркапто-5-бензальгидантонин, 0,9, 143—144; аллилбромид, 2-аллилмеркапто-5-бензальгидантонин, 0,81, 170—171, 0,5 г I, 20 мл спирта, 0,28 г KOH и 0,6 г *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  нагревают (~100°, 3 часа), получают 2-*n*-пропилмеркапто-3-*n*-пропил-5-бензальгидантонин (VI), выход 0,58 г (масло); аналогично из 0,5 г I получены [даны алкилбромид, конечный продукт, выход в г]: *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , 2-*n*-бутилмеркапто-3-*n*-бутил-5-бензальгидантонин (VII), 0,65; аллилбромид, 2-аллилмеркапто-3-аллил-5-бензальгидантонин (VIII), 0,59. Из 0,5 г III и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  обычным путем получен 2-метилмеркапто-3-

этил-5-бензальгидантонин (IX), выход 0,53 г, 0,5 г IX, VI, VII или VIII кипятят 2 часа с 5-кратным кол-вом конц. HCl, получают II [даны алкил, выход в г, т. пл. в °C (из сп.)]: этил, 0,27, 160; *n*-пропил, 0,32, 160; *n*-бутил, 0,29, 146; аллил, 0,32, 155. В аналогичных условиях (кипчение 2—3 часа) из 2-алкилмеркапто-5-бензальгидантонов образуется V.

Л. Яновская

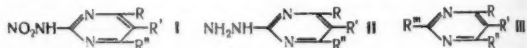
**5Ж224. Получение 3-сульфаниламида-6-метоксипиридазина.** Brzozowski Zdzisław, Jackiewicz Alodia, Muzalewski Feliks, Stefański Tadeusz, Szczepkowska Teresa. Otrzymywanie 3-sulfanilamidu-6-metoksypirydazynu. «Roczn. chem. 1960, 34, № 1, 299—301 (польск.; рез. нем.).—Применение пиридина улучшает выход и качество 3-сульфаниламида-6-метоксипиридазина (I) при его получении из 3-сульфаниламида-6-хлорпиридазина (II). В р-р 19,6 г Na в 280—400 г абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  вносят 89,5 г II в 9 г пиридина, нагревают 10—15 час. при 120—125° и 7—8 ат, отделяют NaCl, отгоняют при 30—50 мм  $\text{CH}_3\text{OH}$ , остаток кристаллизуют из воды, растворяют при 50° в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нейтрализуют HCl и отделяют I, выход 70%, т. пл. 181—182°.

Д. Витковский

**5Ж225. Способ получения 4-амино-6-хлорпиримидина.** Goldner Herbert. Verfahren zur Darstellung von 4-Amino-6-chlorpyrimidin. «Chem. Techn.», 1960, 12, № 8, 495 (нем.).—4-Амино-6-хлорпиримидин получают с выходом 90—96% нагреванием 149 ч. 4,6-дихлорпиримидина (I) и 500 ч. конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 100° в слабом токе  $\text{NH}_3$  до исчезновения I.

М. Карапетян

**5Ж226. Изучение производных пиримидина.** IV. 2-нитроаминопиримидины. Sirakawa Kenzo. «Якугаку даисси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 12, 1477—1482 (японск.; рез. англ.).—Синтезирован ряд 2-нитроаминопиримидинов (I). При р-ции I с  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получены 2-гидразинопиримидины (II), при р-ции I с первичными или вторичными аминами получены 2-замещ. пиримидины (III). К смеси 1 моля нитрогуанидина (IV), 140 мл воды и 1 моля β-дикетона или β-кетоксифира при нагревании при ~100° за 15 мин. прибавляют 170 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , нагревают 1—2 часа, разбавляют 1 л воды, подкисляют 10%-ной



чают I, выход 29—73% (даны исходное карбонильное HCl (рН 2—2,5), нагревают 5 мин. при 40—50°, получают соединения,  $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ , т. пл. в °C):  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{COCCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , 173 (из воды);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_2\text{COCOC}_2\text{H}_5$  (нагревание 10 час.),  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ , 206 (из водн. этилалкосольва); 2-карботоксиклопентанон (V),  $\text{R} + \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{OH}$ , 237 (из водн. сп.); 2-карботоксидиклоксанон (нагревание 4 часа),  $\text{R} + \text{R}' = -\text{CH}_2-$  с  $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{OH}$ , 217 (из водн. сп.);  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COCOC}_2\text{H}_5$  (VI),  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COCOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ , 122 (из дихлорэтана);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{C}(\text{COCOC}_2\text{H}_5)_2$  (VII),  $\text{OH}$ ,  $\text{COCOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ , 208 (из водн. сп.). К р-ру 6,9 г Na в 250 мл спирта добавляют 31,2 г IV, кипятят 15 мин., добавляют 50,7 г этилового эфира 2-циан-3-этоксакриловой к-ты, кипятят 50 мин., добавляют 300 мл воды, фильтрат подкисляют разб. HCl (рН 2), получают I ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COCOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ , здесь и далее перечисляются  $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ ), т. пл. 244° (из 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). 3 г I ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ) кипятят 5 час. с 20%-ной HCl, получают 2,75 г хлоргидрата 2-окси-4,6-диметилпиримидина, т. разл. 303°; пикрет, т. пл. 221° (разл.; из воды). Р-р 2 г I ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ) в смеси с 1 мл 80%-ного  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 5 мл воды нагревают (~100°) 15 мин., получают II ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ), выход 75%, т. пл. 219—220° (разл.; из водн. сп.); так же получены из соответствующих I следующие II (даны  $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ , выход в %, т. пл. в °C):  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , 70, 164—165 (из воды);  $\text{R} + \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{OH}$ , 70, 250 (разл.; из воды);  $\text{R} + \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{OH}$ ,





5,5<sup>6</sup>-геп-  
чен ди-  
азоалки-  
флуорес-  
спектра  
 $C_8H_5Mg$   
гидрофл-  
р-р 17,  
в 75 мл  
нии 10  
COONH  
3,3'-ди-  
которые  
ние 1,5  
112-11  
246-24  
Взвесь  
л выде-  
4,35 г  
ацетил-  
нагрев  
капиль-  
вадения  
ма 3,5  
из кот-  
диокси-  
моного-  
178-1  
прону-  
я отде-  
(из 0,2  
I в 20  
П в 1  
лагаю-  
т. возн-  
V







4-Р-тиазола (Ia, б; а R = фенил, б R = *n*-толил) и 2-амино-4-(*n*-алкилфенил)-тиазола (II). Ia, б и II не обнаруживают заметной противотуберкулезной активности. II (алкил = H, CH<sub>3</sub> и *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) обнаружили слабую активность *in vivo* против вируса японского энцефалита В (штамм Накаяма). К 0,01 моля 2-амино-4-фенилтиазола в 10 мл ацетона с 2 мл пиридина добавляют по каплям 0,012 моля хлорангидрида жирной к-ты, кипятят 30 мин., р-ритель отгоняют, добавляют 30 мл 10%-ной HCl, получают Ia, выход 70–85% [даны анал., т. пл. в °C (из сп.): CH<sub>3</sub>CO, 210–211; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, 150–160; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO, 175–176; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO, 163–164; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CO, 154–155; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CO, 138–139; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CO, 137–138; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CO, 134–135; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CO, 133–134. Аналогично Ia из 2-амино-4-*n*-толилтиазола получен Ib, выход 65–80% [даны анал., т. пл. в °C (из сп.): CH<sub>3</sub>CO, 215–216; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, 180–181; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO, 176–177; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 171–172; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CO, 158–159; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CO, 142–143; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CO, 137–138; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CO, 132–134; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CO, 128–130. К 24 г AlCl<sub>3</sub> в 50 мл CS<sub>2</sub> добавляют по каплям смесь 24 г *n*-децилбензола и 10,7 г CH<sub>3</sub>COCl при охлаждении льдом, перемешивают 1 час при 20°, кипятят 1 час, после отгонки р-рителя обрабатывают 10 мл HCl и 150 мл воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют *n*-децилацетофенон, выход 70%, т. кип. 165°/2 мм, т. пл. 36–37°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 124–126°; также получен *n*-додецилацетофенон, выход 83%, т. кип. 190°/3 мм, т. пл. 43–45°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 113–114°. Смесь из 1 моля *n*-алкилацетофенона, 2 молей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CS и 1 моля йода нагревают 24 часа при ~100°, промывают эфиром и водой, растворяют при нагревании в воде, фильтрат подщелачивают NH<sub>4</sub>OH, получают II (даны анал., выход в %, т. пл. в °C): H, 71, 147–148; CH<sub>3</sub>, 72, 133–135; этил, 57,7, 122–123; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 73,2, 196–198 (здесь и далее выход в % и т. пл. в °C указаны для хлоридратов); бутил, 50,4, 188–189; *n*-амил, 43,4, 174–176; *n*-гексил, 30,7, 190–191; *n*-октил, 37,2, 196–198; *n*-децил, 40, 198–200; *n*-додецил, 40,8, 188–190. К р-ру 2,9 г *n*-этилацетофенона в 10 мл CS<sub>2</sub> добавляют по каплям при охлаждении 3,2 г Br<sub>2</sub>, через 1 час добавляют BaCO<sub>3</sub>, после отгонки CS<sub>2</sub> из фильтрата добавляют 3 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CS и 15 мл спирта, через 10 мин. кипятят 30 мин., после отгонки спирта растворяют в горячей воде, фильтрат подщелачивают NH<sub>4</sub>OH, получают II (алкил = этил), выход 30%.

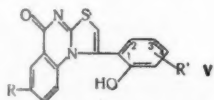
Л. Яновская  
5Ж235. Синтез производных фентиазина. I. Синтез инфракрасные спектры поглощения производных пирролидино-фентиазина. II. Реакции производных 3-оксипирролидино-фентиазина. Sunagawa Genshun, Ichii Takeshi. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 14, 1401–1408, 1409–1412 (японск.; реф. англ.). I. Циклизация 3-(*R*-10'-фентиазинил)-пропионовых к-т (I) получают *R*-2,3-дигидро-3-оксо-1Н-пиридо-[3,2,1-kl]-фентиазины (II), превращенные в *R*-3-окси-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-kl]-фентиазины (III), *R*-амино-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-kl]-фентиазины (IV). На основании изучения ИК-спектров *R*-фентиазинов (V), II, III и IV определена структура полученных производных; при наличии электрооттягивающих заместителей в I (*R* = Cl) циклизация проходит главным образом по незамещ. бензольному кольцу, а в случае электроноподающих заместителей I (*R* = 2- или 3-метокси) циклизация проходит в основном по замещ. бензольному кольцу. Приведены ИК-спектры (кривые и данные) для V [*R* = 10-цианэтил-, 2-этил-, 2-ацетил-10-(3'-диметиламинопропил)-малеат-, 2-метокси-, 2-метокси-10-цианэтил-, 2-хлор-, 1-метил-, 8-метокси-, 1-метил-7-метокси-, 1-метил-3-метокси-, 2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-kl]-фентиазина (VI), *P* (*R* = H, 10-хлор, 10-метокси, 4-метокси, 9-метокси, 5-метокси), III (*R* = 10-хлор, 4-метокси, 5-метокси), IV (*R* = амино-3-метиламино-, 3-диметиламино-, 3-пиперидино-, 3-пирро-

лидино-10-метокси, 4-метокси-3-пирролидино, 5-метокси-3-пирролидино). Смесь 27 г 3-метокси-6-ацетаминотолуола, 31,4 г бромбензола, 15 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,9 г порошка Cu, 0,9 г I<sub>2</sub> и 150 мл нитробензола нагревают 27 час. при 195–215°, фильтруют, упаривают, остаток кипятят 6 час. с 15 г KOH в 120 мл спирта, выливают в воду, извлекают эфиром, получают 17 г 2-метил-4-метоксидифениламина, т. кип. 165–171°/4 мм, т. пл. 82° (из сп.); аналогично получены (приведены в-во, т. кип. в °C/мм): 2-метил-4'-метоксидифениламин (VII), 162–165/3; 2-метил-3'-метоксидифениламин, 156–160/3,2, 1,8 г VII, 0,54 г серы и 0,11 г 3-метокси-2-метокси, 30 мин., получают 1 г V (*R*-1-метил-8-метокси), т. кип. 181–183°/0,15 мм, т. пл. 120° (из сп.); аналогично получены V (даны *R*, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): 1-метил-3-метокси, 190–195/0,15, 108 (из сп.); 1-метил-8-метокси, 185–190/0,2, 136 (из сп.). К смеси V с акрилонитрилом при охлаждении добавляют немного 40%-ного р-ра гидроокиси *N*-бензилтриметиламмония, нагревают при ~100° 1 час, кристаллизуют из ацетона, получают 3-(*R*-10-фентиазинил)-пропионитрил (VIII) (даны *R*, выход в %, т. пл. в °C): 2-хлор, 81,6, 185–186; 2-метокси, 67,5, 131; 3-метокси, 63,2, 146–147 (из сп.). VIII кипятят 15 час. с воднометанольным р-ром NaOH, подщелачивают 10%-ной HCl, кристаллизуют из спирта, получают I (даны *R*, выход в %, т. пл. в °C): 2-хлор, 61,155–156; 2-метокси, 37,5, 112; 3-метокси, 63,3, 148. Смесь 2,7 г II (*R* = OH), 3,3 мл 80%-ного NaH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 53 мл диэтиленгликоля нагревают 1 час при 100°, 6 час. при 195–200°, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают 1,3 г VII, т. кип. 205–206°/2 мм, т. пл. 56° (из сп.). Смесь 15 г I (*R* = Cl), 320 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 75 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кипятят 1 час, получают 6,5 г II (*R* = Cl), т. пл. 186° (из сп.); так же получены II (даны *R*, выход II в г, кол-во I в г, т. пл. в °C, т. пл. в °C для оксима): 4-метокси (кипение 4 часа), 2,9, 22 (выделен хроматографически на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, р-ритель C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 171 (из сп.), 227 и 10-метокси, 3,4 22 (выделен хроматографически, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 86 (из сп.), 177–178; 5-метокси (кипение 4 часа), 6, 18 (выделен на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 125 (из сп.) 215; 9-метокси (получен одновременно с предыдущим), 1,4, 18 (выделен на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 110 (из сп.), 225. 5,3 г 3-гидроксиламино-VI восстанавливают 1,7 г LiAlH<sub>4</sub> в тетрагидрофуране, получают 1,2 г IV (*R* = H), т. пл. 123–124° (из сп.). 5 г II (*R* = H) гидролизуют в 230 мл спирта в присутствии 0,6 г метиламина с 0,5 г PtO<sub>2</sub> при 35–40°, фильтрат обрабатывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 10%-ной HCl, получают IV (*R* = 3-метиламино); хлоридрат, т. пл. 230° (из воды); 2 г IV (*R* = H) кипятят в 120 мл эфира с 0,6 г (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтрат промывают р-ром NaOH, остаток после удаления р-рителя обрабатывают HCl, получают хлоридрат IV (*R* = 3-метиламино), выход 0,4 г 1 моль II восстанавливают (кипение 2 часа) в тетрагидрофуране 0,65 моля LiAlH<sub>4</sub>, в-на кристаллизуют из спирта, получают III (даны *R*, т. пл. в °C): 10-хлор, 143; 4-метокси, 92; 10-метокси, 123; 5-метокси, 138. 0,1 моля III в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 50–70° обрабатывают бензольным р-ром 0,12 моля SOCl<sub>2</sub>, кипятят 30 мин., 4 часа, фильтрат упаривают в вакууме при 50°, растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, добавляют 0,5–1 моль (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, оставляют на 24 часа или добавляют 0,5–1 моль (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, пиридина или пирролидина в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 4 часа, упаривают, растворяют в HCl, упаривают, растворяют в воде, фильтруют, подщелачивают, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, получают IV (даны *R*, т. пл. в °C (из сп.) основания, т. пл. в °C хлоридрата, т. пл. в °C малеата): 3-диметиламино, —, 210, —; 3-диэтиламино, —, —, 165; 3-пиперидино, 90, 101, 189; 10-хлор-3-диметиламино, —, 236, —; 10-хлор-3-диэтиламино, —, —, 171; 10-хлор-3-пирролидино, —, 246, —; 4-метокси-3-пирролидино, —, —, 191; 4-метокси-3-пиперидино, —, —, 170; 10-метокси-3-пирролидино, —, —, 181; 5-метокси-3-пирролидино, —, —, 182.

II. Из II по р-ции Гриньяра получены III. При нагревании III с HCl (ж-той) в лед. CH<sub>3</sub>COOH проходит

дегидрирование и дегидратация и получают соли фентиазины, из которых при действии щелочей получены 1-окси-3-R-4Н-пиридо-[3,2,1-k]-фентиазины (IX), вновь превращающиеся в соли фентиазины при действии к-т. 9,5 г II (R = H) в 200 мл эфира добавляют по каплям к эфирному р-ру  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (из 6 г  $\text{CH}_3\text{I}$  и 1,1 г Mg), кипятят 2 часа, разлагают 3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 10 мл воды, получают 3,5 г III (R =  $\text{CH}_3$ ), т. пл. 113° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), так же получены III [даны R, выход в г, кол-во II в г, т. пл. в °C (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ): этил, 3,5, 9,5, 96; фенил, 5, 9,5, 169, 1 г III (R = метил) в 20 мл эфира и 5 мл тетрагидрофурана добавляют по каплям к 0,18 г  $\text{NaNH}_2$  в 10 мл эфира, кипятят 2 часа, упаривают до 1/2 объема, добавляют равный объем эфира, добавляют р-р 0,52 г N,N-диметилкарбамоилхлорида в 5 мл эфира, кипятят 2 часа, фильтруют, упаривают, получают 0,8 г 3-метил-3-диметилкарбамоилокси-VI (X), т. пл. 113°, так же получены (даны в-во, выход в г, кол-во III в г, т. пл. в °C): 3-этил-3-диметилкарбамоилокси-VI (XI), 0,6, 1, 121 (из сп.); 3-фенил-3-диметилкарбамоилокси-VI (XII), 0,75, 1, 198 (из эф.). Смесь 5,5 г III (R = фенил), 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,25 мл конц. HCl кипятят 20 мин., упаривают, разбавляют водой, фильтрат подщелачивают NaOH, получают 2,5 г IX (R = фенил), т. пл. 184° (из бэл.); последний при кристаллизации из  $\text{CH}_3\text{OH}$  превращается в 1-метокси-3-фенил-4Н-пиридо-[3,2,1-k]-фентиазин (XIII), т. пл. 160°; при действии на IX (R = фенил) или XIII HCl-к-ты получают 2-фенилпиридо-[3,2,1-k]-фентиазинийхлорид (XIV), т. пл. 228° (из сп.; гидрат); пикрат (PK), т. пл. 182°; при гидрировании 0,3 г III (R = фенил) или XIII в спирте с  $\text{PtO}_2$  получают 0,2 г 3-фенил-VI (XV), т. пл. 162°. Аналогично XIII из III (R = метил) получают 3-метилпиридо-[3,2,1-k]-фентиазиниййодид (XVI), т. пл. 288° (разл.); PK, т. пл. 170° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично из 8 г III (R = этил) получают 2 г 3-этил-1-метокси-4Н-пиридо-[3,2,1-k]-фентиазина (XVII), т. пл. 198° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); при кристаллизации основанием IX (R = этил) из спирта получают 3-этил-1-этоксипиридо-[3,2,1-k]-фентиазин (XVIII), т. пл. 105°. Приведены ИК-спектры III, IX, X, XI, XII, XIII, XIV и его PK, XVI, XVII, XVIII и УФ-спектры IX (R = фенил), XIII, XIV и его PK, XV и XVI.

Л. Яновская  
5Ж236. Производные тиопегана. XII. Синтез некоторых 9:10-тиопеганов, содержащих фенольные группы. Sachdev H. S., Dhama K. S., Narang K. S. Thiopegan derivatives. Part XII. Synthesis of some 9:10-thiopegans containing phenolic groups. *J. Scient. and Industr. Res.*, 1960, BC19, № 1, C11—C13 (англ.).—Конденсация хлоргидрата 2-амино-5-R-бензойной к-ты (Ia—v, где a R = H, б R =  $\text{CH}_3$ , в R =  $\text{CH}_3\text{O}$ ) с α-тиоциан-3 (или 4)-метил-6-оксиацетофеноном (II, III) соответственно приводит, вероятно, через промежуточное образование 3 (или 4)- $\text{CH}_2\text{O}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})=\text{CHSC}=(\text{NH})\text{NHC}_6\text{H}_3\text{COOH}-6\text{-R-4}$  (IV) к 9:10-тиопеганам (V). Однако 2,4-диокси-α-тиоциан-ацетофенон и 2,3,4-триокси-α-тиоциан-ацетофенон не конденсируются и без участия I замыкаются в соответствующий 2-окситиазол. Аналогично I (R = Cl) (Iг) не реагирует с α-тиоцианкетонами, вследствие диссоциации соответствующего производного мочевины IV обратно на II или III и Iг. Обсуждаются причины образования 2-окситиазолов вместо V. 2,4 г II и 2,0 г Ia в 40 мл абс. спирта кипятят 8 час.,



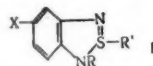
упаривают в вакууме, остаток обрабатывают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и получают V (R = H, R' =  $3\text{-CH}_3$ ), выход 30%, т. пл. 311° (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Аналогично получают V (перечисляются реагенты, R, R', выход в %, т. пл. в °C): Ib, II,

$\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 25, 300 (из 90%-ного сп.); Iv, II,  $\text{CH}_3\text{O}$ , 3- $\text{CH}_3$ , 14, 320 (из 60%-ного сп.); Ia, III, H, 4- $\text{CH}_3$ , 30, 216 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); Ib, III,  $\text{CH}_3$ , 4- $\text{CH}_3$ , 9,8, 230 (из разб.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); Iv, III,  $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 31, 322 (из разб. сп.). Приведена таблица антибактериального действия V при разбавлении 1:1000 = 1:9000 на *Str. haemolyticus*, *S. paratyphenteriae*, *B. subtilis* и др. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, № 5, 14543.

Б. Дубинин  
5Ж237. Анализ и устойчивость р-ров n-бутиллития в n-гептане. Kamienski Conrad W., Esmaý Donald L. Analysis and stability of n-butyllithium solutions in n-heptane. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 1, 115—120 (англ.).—Определение n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (I) в n-гептане или эфире методом «двойного титрования» (Gilman H., Haubein A. H., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 4515) дает неудовлетворительные результаты при наличии примесей в эфире. Эфир очищают кипячением и перегонкой над  $\text{LiAlH}_4$ ; очистка Na недостаточна. Более надежно прямое титрование I к-той в гептане, в котором все остальные примеси основного характера нерастворимы, что подтверждено получением  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}_4\text{H}_9$  (выход 89,5%, т. пл. 87,5—89°) взаимодействием р-ра I в гептане с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ , т. пл. 97—99°. Для определения содержания  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  в р-ре I в гептане предложена реакция с бифенилдиатриевым реактивом (Liggett L. M. *Analyt. Chem.*, 1948, 26, 748). Р-р I в гептане хранится без разложения при ~20° более 3 месяцев,  $d_{20}^{25}$  (2,59 M р-ра I в гептане)  $0,697 \pm 0,001$ . Твердый I не пирофорен.

Ф. Величко  
5Ж238. Циклопентадиенилэтилцинк и циклопентадиенилфенилцинк. Strohmeyer W., Landsfeld H. Cyclopentadienyl-Zinkäthyl und -Zinkphenyl. *Z. Naturforsch.*, 1960, 15b, № 5, 332 (нем.).—Получены  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5$  (I) и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Zn}-\text{C}_6\text{H}_5$  (II). К  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (из 18,15 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) в 250 мл эфира добавили сразу 5,5 г циклопентадиена, нагревали 3 часа, прибавили 11,35 г безводн.  $\text{ZnCl}_2$ , через 30 мин. в атмосфере  $\text{N}_2$  отогнали эфир и затем в вакууме при t-бани 150° отогнали I, выход 50%, т. пл. 69—70°. При обработке I  $\text{FeCl}_2$  в тетрагидрофуране образуется ферроцен. Аналогично I получили II, т. пл. 74—76° (из бэл.). Все операции проведены в  $\text{N}_2$ .

Н. Несмеянов  
5Ж239. Изучение противогрибковых препаратов. II. Синтез и фунгицидное действие ртутных производных 2-меркаптобензимидазола. Nakajima Shota, Tanaka Ichiro, Seki Teruya, Anmo Toshio, Komatsu Makoto. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi. J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 9, 1113—1116 (японск.; рез. англ.).—Синтезированы следующие замещ. 2-меркаптобензимидазолы (I) (возможно, что заместитель X = Cl находится в положении 6, перечисляются R, R', X, т. пл. в °C):  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ , H (Ia).



253—254 (разл.; из сп.);  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg}$ , H, 216—217;  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Hg}$ , H, 193—194;  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}$ , H, 143—153;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}$ , H, >300;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H (Ib), 114—115;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg}$ , H, 71—72 (из сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H (Iv), 128—129 (из водн. сп.);  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Cl (Ir), 228—230 (разл.);  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Hg}$ , Cl, 209—220;  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Hg}$ , Cl, 194—195;  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}$ , Cl, 236;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ , Cl, 183—184. 1,8 г 2-этилмеркаптобензимидазола растворяют в 20 мл 2%-ного спирта. KOH, прибавляют р-р  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOH}$  (II) [из 2,7 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$  (III)] и выделяется Iв, выход 3,3 г. Аналогично из 2,3 г 1-фенил-2-меркаптобензимидазола и 3,1 г II получают 3,5 г Iб. 5 г 2-меркаптобензимидазола (IV) растворяют в 100 мл спирта. KOH, прибавляют р-р II (из 20 г III) и получают 16 г Ia. 3,1 г 5 (или 6)-хлор-IV растворяют в 20 мл 10%-ного NaOH, прибавляют р-р II (из 8,9 г III) и получают Iг, выход 40 г. Описаны результаты тест-



II, CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 30, 9,8, 230 (из раб. действия haemolyti- обещание IX Б. Дубинина бутылчатая s may Do- thium solu- 25, № 1, в н-пента- (Gilman 4, 66, 145) и наличие ем и пере- . Более пе- в котором не раство- (s)SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и ем р-ра I предельно редкоже- zgett L. M. хранится 2<sup>ю</sup> (2,50 М те пирофо- D. Величи- нклопента- sfeld H. «Z. Natur- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li- из 18,15 г циклопен- безводн. ли эфир и I, выход тетрагидро- получили оведены в Несмееве аратов. П. оизводни- tago, Та- hio, Ко- ku zasshi. 1143—1146 тющие за- то, что за- перечис- g, H (a).

тания полученных в-в против *Trichophyton interdigitale*, *T. asteroides*, *T. rubrum* и т. д., причем наибольшей активностью обладают **Ia, б, г**. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 11, 42759.

**5Ж240.** Взаимодействие треххлористого бора с амидами или оксимами и другие подобные реакции. Cergard W., Lappert M. F., Wallis J. W. Interaction of boron trichloride and amides or oximes, and allied reactions. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2141—2144 (англ.). — Получены комплексные соединения типа RCONR'R'·A (I) и изучены их свойства. Все I легко разлагаются водой и спиртами. Пиролиз I (A = BCl<sub>3</sub>) протекает, вероятно, по схеме: RCONHR'·BCl<sub>3</sub> → RCONR'BCl<sub>2</sub> (II) → RCON = BCl + RCN + 1/3 (BOCl)<sub>3</sub> → RCN·BCl<sub>3</sub> (III) + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Действие BCl<sub>3</sub> на (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=NON (IV) вызывает перегруппировку Бекмана. К р-ру 0,05 моля BCl<sub>3</sub> (BBz, TiCl<sub>4</sub>) при -78° прибавляют р-р 0,05 моля амида (при плохой его растворимости прибавляют р-р BCl<sub>3</sub> к суспензии амида) и выделяют I фильтрованием или после отгонки летучих в-в при 20°/0,1 мм. Приведены для I A, R, R', R'', р-ритель, выход в %, т. пл. в °C: BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 99, 75,5—76,5; BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 95, 88—90; BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> (Ia), н-пентан, 98, 99—101; BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 72, 130; BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 84, 103—104; BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 97, —; BCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, H (Ib), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100, —, n<sup>20</sup>/D 1,4960, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,5469; BCl<sub>3</sub>, H, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100, — (взята жидкостью); BCl<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 91, 119—122; BCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, H (Iв), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 93, 95; BBz, CH<sub>3</sub>, H, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 79, 98—99; BBz, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 60, 104—106; BBz, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, н-пентан, 81, 110—114; TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 82, >200. К суспензии 4,91 г Iв в 15 мл н-пентана прибавляют 4,58 г н-бутанола в 15 мл пентана, кипятят 1 час и отфильтровывают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH<sub>2</sub>·HCl, выход 100%. Нагревают 10 час. CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>·BCl<sub>3</sub> при 100°/15 мм, в остатке II (R = CH<sub>3</sub>, R' = H), выход 98%. Аналогично получены II (R = H, R' = CH<sub>3</sub>) и II (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ia не изменяется при нагревании (120°/15 мм, 6 час.). Кипятят 12 час. 14,65 г Iб в 40 мл толуола, отгоняют летучие продукты, к отгону прибавляют 6 г BCl<sub>3</sub> в 50 мл н-пентана и выделяют III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), выход 14%, т. пл. 136—138°. Аналогично из 12,5 г Iв получают 9,13 г осадка, из которого пентаном извлекают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN с выходом 43%. К 5,07 г IV в 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют при -78° р-р 4,6 г BCl<sub>3</sub> в 20 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отгоняют часть CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20°/20 мм и разбавляют 50 мл пентана; осадок после обработки водой дает бензанид с выходом 81%.

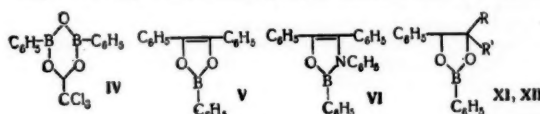
**5Ж241.** Самоокисление триалкилборных соединений. Zutty N. L., Welch F. J. Autoxidation of trialkylboranes. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 861—863 (англ.). — Окисление R<sub>3</sub>B кислородом в R<sub>2</sub>BOOR (I) протекает через стадию комплекса: R<sub>3</sub>B·O<sub>2</sub> (II) (Johnson J. R., Van Campen M. G., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 121), что подтверждается увеличением кол-ва I (R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (Ia) после прекращения пропускания O<sub>2</sub> в р-р (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>B (III) в углеводородах. По-видимому, образование II происходит быстро, а перегруппировка II в I более медленно. При действии избытка O<sub>2</sub> при -10° из 1 моля III образуется 1 моль Ia, но при -78° образуется, по-видимому, дуперексис. Через р-р 5 г III в 465 г углеводорода (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, изоктана или н-пентана) пропускают 1 экв O<sub>2</sub>, вытесняют непрореагировавший O<sub>2</sub> азотом и титрованием проб определяют, что при 26° кол-во Ia увеличивается в течение ~2,5 часа. После пропускания 10 экв O<sub>2</sub> при -78° в р-р 1 экв III по анализу установлено наличие 1,92 экв перекиси.

**5Ж242.** Гидроборирование как удобный синтетический путь к алифатическим моно- и дзамещенным борным кислотам и их эфирам. Brown Herbert C., Tsukamoto Akira. Hydroboration as a convenient synthetic route to the aliphatic boronic and borinic acids and esters. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 3, 746

(англ.). — Действием B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на циклопентен (I) и пентен-1 (II) с последующей обработкой продуктов р-ции CH<sub>3</sub>OH получены RB(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIIa—б; здесь и далее а R = циклопентил, б, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) и R<sub>2</sub>BOCH<sub>3</sub> (IVa—б). Метод дает возможность превращения алкенов в алканы с удвоенным числом атомов C, так как из RB(OH)<sub>2</sub> при обработке аммиачным р-ром AgNO<sub>3</sub> образуется RR (Schlesinger H. I., Walker A. O., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 621). К р-ру 0,15 моля B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в 350 мл тетрагидрофурана (ТГФ) при 0° прибавляют за 1 час 0,3 моля I, через 1 час (0°) прибавляют 100 мл CH<sub>3</sub>OH и перегонкой выделяют IVa. Аналогично из II получают IVб. В р-р 0,3 моля I в 200 мл ТГФ при 0° пропускают 0,15 моля B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, нагревают 24 часа при 50°, охлаждают, прибавляют 100 мл CH<sub>3</sub>OH и выделяют IIIa. Аналогично превращают II в IIIб. Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sup>20</sup>/D: IVa, 65, 121—122/21, 1,4717; IVб, 60, 101—104/20, 1,4238; IIIa, 60, 60—62/20, 1,4300; IIIб, 44, 55—57/20, 1,4025.

**5Ж243.** Синтез боразола и N-тризамещенных боразола. Haworth D. T., Hohnstedt L. F. Synthesis of borazine and N-trisubstituted borazines. «Chemistry and Industry», 1960, № 20, 559—560 (англ.). — Разработан метод синтеза боразола (I), (HBNCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II) и (HBNCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (III). Смешивают 0,19 моля NaBH<sub>4</sub> и 0,19 моля NH<sub>4</sub>Cl, прибавляют диметилэтиловый эфир триэтиленгликоля, кипятят до прекращения выделения H<sub>2</sub> и отгоняют I. Аналогично из NaBH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>·HCl или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·HCl получают II или III. Приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C и давление паров в мм: I, 35, -56, 85(0°); II, 67, -7, 15(28°); III, 79, -49, 6(34°).

**5Ж244.** Борорганические соединения. XII. Гетероциклические соединения из фенилборной кислоты. Letsinger R. L., Hamilton Stephen B. Organoboron compounds. XIII. Heterocyclic compounds from benzeneboronic acid. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 4, 592—595 (англ.). — Конденсацией C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(OH)<sub>2</sub> (I) с CCl<sub>3</sub>·CH(OH)<sub>2</sub> (II), бензоином (III) и смесью III и анилина



получены в-во (IV), 2,4,5-трифенил-1,3,2-диоксаборол (V) и 2,3,4,5-тетрафенил-1,3,2-диоксаборол (VI) соответственно. V в присутствии водн. щелочи окисляется быстрее, чем III. Вероятно, стадией, определяющей скорость р-ции, является образование енолат-иона C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(OH)OC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O-. При действии разб. р-ра HNO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH V быстро превращается в бензил (VII) и I. В-во V относительно устойчиво к гидролизу. VI окисляется на воздухе легче, чем V; при действии разб. NaOH на VI образуется анил VII ф-лы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII). От р-ра 2 г I и 2,71 г II в 50 мл CHCl<sub>3</sub> отгоняют воду в вакууме при т-ре <30°, добавляют пентан, фильтруют и отгоняют часть р-рителя, получают IV с выходом 84%, т. пл. 116—117°. При нагревании (150—160°, 18 час.) в атмосфере азота IV превращается в (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BO)<sub>3</sub> (IX), выход 90%. Из р-ра 2,44 г I и 4,24 г III в 50 мл толуола отгоняют смесь вода + толуол, затем толуол в вакууме и выделяют V с выходом 91%, т. пл. 112—113° (из пентана); не растворяется в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В р-р 1,5 г V в 75 мл горячего спирта пропускают O<sub>2</sub>, добавляют 20 мл 0,074 М NaOH, кипятят 5 мин., разбавляют водой, упаривают в вакууме и выделяют VII (71%) и III (8%); из подкисленного фильтрата эфиром извлекают IX (54%). При аналогичной обработке III не изменяется. К суспензии 0,5 г V в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH прибавляют при 30° 1 мл конц. HNO<sub>3</sub> + 4 мл CH<sub>3</sub>COOH, через 3 мин. разбавлением водной осаждают 0,34 г VII и из фильтрата выделяют IX

с выходом 96%. В тех же условиях III не изменяется. К горячей смеси 25 мл спирта, 5 мл воды и 5 мл 0,074 M NaOH в атмосфере  $N_2$  прибавляют 0,5 г V, охлаждают и выделяют 28% V, 42% III, 52% IX и 11% VII. При р-ции 2,43 г мезогидробензоина (X) и 1,22 г I в условиях синтеза V, получают эфир (XI)  $R=C_6H_5$ ,  $R'=H$  с выходом 90%, т. пл. 92—93°. При гидролизе эфирного р-ра XI 1 M NaOH количественно образуются I и X. Для определения скорости гидролиза (см. РЖХим, 1957, № 20, 65984) V к смеси 70 мл диоксана, 5 мл воды, 0,2 ммоль NaOH (в виде 0,074 M р-ра) и 2 г маннита, насыщенного азотом, прибавляют фенолфталеин и 0,4 ммоль V, окраска индикатора исчезает через 24 сек. В аналогичных опытах с XI и с пирокатехиновым эфиром I окраска исчезает почти мгновенно. От р-ра 1,22 г I, 2,12 г III и 0,93 г анилина в 50 мл толуола отгоняют смесь вода + толуол, затем толуол в вакууме и получают VI, выход 77%, т. пл. (в атмосфере  $N_2$ ) 183—185° (из гексана); из гексанового р-ра выделяют 17% V. К р-ру 0,5 г VI в 20 мл  $C_6H_6$  через 4 дня прибавляют эфир, обрабатывают разб. NaOH и выделяют VIII, выход 75%. Аналогично синтезу VI конденсацией I с  $C_6H_5CHONCOOH$  получают в-во, имеющее, вероятно, строение (XII)  $R+R'=O$ , выход 60%, т. пл. 124—125° (из пентана). Приведены данные по ИК-спектрам IV—VI и УФ-спектр V—VI. Сообщение XI см. РЖХим, 1960, № 14, 57191. П. Аронович

**5Ж245. Реакции алюминийорганических соединений. Синтез триэтилалюминия.** Dahlig Włodzimir, Pasynkiewicz Stanislaw. Reakcje związków glinooorganicznych. Synteza trójetylglinu. «Przem. chem.», 1960, 39, № 5, 300—303 (польск.; рез. русск., англ.).—Предложено получать  $(C_2H_5)_3Al$  (I) р-цией  $(C_2H_5)_2AlCl$  (II) с Na. В 40 мл кислоты помещают 19,2 г Na с хорошо очищ. поверхностью и при размешивании (2000 об/мин.) быстро прибавляют в атмосфере  $N_2$  30 г II, нагревают до 110°, затем при т-ре  $\leq 150^\circ$  прибавляют понемногу 70 г I, нагревают 9 час. при 145—155°, кислот отгоняют, из остатка получают I, выход 81,2%, т. кип. 80—83°/3,5—4,5 мм. Р-цию можно вести без р-рителя, но при этом на поверхности Na образуется корка NaCl и Al, выход I составляет 48,6%. Аналогично I при 90—100° получен  $(CH_3)_3Al$ , выход 30,2%. Приведена методика анализа I на Al, Cl и содержание  $C_2H_5$ .

Ф. Величко

**5Ж246. Синтез оптически активных металлоорганических соединений для использования в качестве катализаторов полимеризации.** Murahashi Shunsuke, Nozakura Shun'ichi Takeuchi Shigeru. An attempted preparation of optically active organometallic compounds as polymerization catalysts. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 5, 658—659 (англ.).—Оптическая активность катализаторов  $(+)-R_3Al$  или  $(+)-RNa$  [везде  $R=C_2H_5CH(CH_3)CH_3$ ] не влияет на структуру и свойства полистиролов, получаемых при 70°. Действием  $SOCl_2$  и пиридина на  $(-)-ROH$ ,  $[a]^{25}_D -5,70^\circ$ , получают  $(+)-RCl$ ,  $[a]^{25}_D +1,62^\circ$ . Р-р  $RMgCl$  [из 11 г  $(+)-RCl$ ] и 12 г  $HgCl_2$  в эфире кипятят 1 час, эфир отгоняют, остаток нагревают 1 час при 120°, разбавляют эфиром, разлагают насыщ. р-ром  $NH_4Cl$ , отгоняют неочищ.  $(+)-R_2Hg$ , т. кип. 135—137°/30 мм,  $d_4^{27,5} 1,657$ ,  $[a]^{27,5}_D +7,65^\circ$ . Гранулированный Al прибавляют понемногу к  $(+)-R_2Hg$  при 100—110°, получают  $(+)-R_3Al$ , выход 56%, т. кип. 85—105°/0,5 мм. Ф. Величко

**5Ж247. Металлоорганические соединения. XL. Синтезы спиртов из алюминийорганических соединений.** Ziegler Karl, Krupp Felix, Zosel Kurt. Metallorganische Verbindungen. XL. Synthese von Alkoholen aus Organoaluminium-Verbindungen. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 629, № 1-3, 241—250 (нем.).—Окислением  $R_3Al$ , синтезированных из олефинов типа  $>C=CH_2$ , получены спирты. Спирты  $>CHCC_2OH$  имеют строение, отвечающее продукту присоединения воды к олефину

против правила Марковникова. В качестве олефинов использованы диизобутилен (I), лимонен (II), каффен (III),  $\beta$ -пинен (IV) и  $\alpha$ -метилстирол (V). Опыты проведены в спец. аппарате без доступа следов влаги. Полученный алкохолит разлагают водой и минер. к-той. Получены октанол-1 из  $\alpha$ -октена, выход 72,5%, додеканол-1 из  $\alpha$ -додецена, 2-метилпентанол-1 из 2-метилпентена-1,2, этилгексанол-1 из 2-этилгексена-1. Из 0,545 моля  $(изо-C_4H_9)_2Al$  (VI) и 1,62 моля винилциклогексена-3 (димера бутадиена) после отщепления изобутилена (20 час., 100°) в  $C_6H_6$  получен окислением воздухом и под конец  $O_2$  при 34° 4- $\beta$ -оксэтилциклогексен-1 с выходом 80,6%, т. кип. 104,5°/16 мм,  $n_D^{20} 1,4832$ . Из 0,63 моля VI и 3 молей V получен  $C_6H_5CH(CH_3)CH_2OH$ , выход 78%. Выход  $(CH_3)_3CC_2H_2CH(CH_3)CH_2OH$  из I 77,3%. Из 3 молей III и 1 моля VI с последующим окислением получен  $\alpha$ -терпинеол. Из 2,49 моля III и 0,55 моля VI после нагревания в  $C_6H_6$  (6 час., 110°) с отщеплением изобутилена с последующим окислением (9 час., 40°) получен первичный камфенгидрат, выход 62%. Выход миртанола из IV 84%. 0,1 моля ундецен-4-ола-1 в 20 мл  $C_6H_6$  добавляют по каплям к 40 мл  $(изо-C_4H_9)_2AlH$  в 20 мл  $C_6H_6$ , кипятят 2 часа, добавляют 15 мл 2-метилпентена-1 и кипятят 1 час (для разрушения избыточных Al—H-связей); после удаления  $C_6H_6$  окисляют воздухом, выход ундекадиол-1,11 77%, т. пл. 54°. Сообщение XXXIX см. РЖХим, 1961, 2Ж231. С. Иоффе

**5Ж248. Металлоорганические соединения. XLI. Реакции триалкилалюминия с углекислым и сернистым газом.** Ziegler Karl, Krupp Felix, Weyer Klaus, Larbig Wolfgang. Metallorganische Verbindungen. XLI. Reaktionen der Aluminiumtrialkyle mit Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 629, № 1-3, 251—256 (нем.).—Пропусканием  $CO_2$  в  $R_3Al$  (I  $R=C_2H_5$ ) (Ia) получен  $(C_2H_5)_3COH$  (II) и очень мало  $C_2H_5COOH$ . При этом реагирует одна Al—C-связь. Промежуточным продуктом р-ции является  $(C_2H_5)_2AlOCC_2H_5$  (III), который реагирует далее с 2 молями I с образованием  $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$  (IV) и  $(C_2H_5)_3COAl(C_2H_5)_2$  (V). Последний при гидролизе дает II. Для получения карбоновых к-т подвлияют превращению III в IV и V, что достигают либо прибавлением I в насыщ.  $CO_2$  р-р углеводорода, либо действием  $CO_2$  на эфират I при 100—120° под давлением. При добавлении I к насыщ.  $CO_2$  р-ру углеводорода и последующем пропускании  $O_2$  получают к-ту и спирт в отношении 1:2. При «карбонилировании» второй C—Al-связи I в автоклаве при 200—220° также образуются карбоновые к-ты.  $SO_2$  реагирует с тремя Al—C-связями I с образованием алкилсульфиновых к-т. Для предотвращения последующих р-ций превращают I действием  $AlCl_3$  предварительно в  $R_2AlCl$  или  $RAICl$ , либо вводят в р-цию с  $SO_2$  эфират I, либо добавляют I в большом избытке к  $SO_2$ . Из Ia при пропускании  $CO_2$  с охлаждением (30—40°) получен II, выход 90%. Добавляют в течение 8 час. 803 г I ( $R=изоктил$ ) (I6) к 531 г  $C_6H_6$ , насыщеному  $CO_2$ , и выделяют после разложения разб.  $H_2SO_4$   $\beta$ -этилнаптовую к-ту (VI), выход 91%. Из 0,575 моля I6 и 3,5 моля  $CO_2$  (220—240°, 180 ат) получена VI с выходом 90%. Аналогичным путем получены пеларгоновая, изовалериановая, валериановая и  $\beta$ -(циклогексен-3-ил-1)-пропионовая к-та с т. пл. 33°. Из 0,285 моля I6 в 23 г эфира пропусканием  $CO_2$  в циркуляционном аппарате с последующим нагреванием 5 час. при 100—120° получена VI, выход 89%. 1,025 моля I6 в 582 г  $C_6H_{14}$  насыщают  $CO_2$  и при 23—25° пропускают  $O_2$ , выход VI 97%,  $C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2OH$ , выход 73%. 0,25 моля I ( $R=н-октил$ ) нагревают 2 часа при 80° с 0,135 моля  $AlCl_3$ , добавляют 150 мл гексана и пропускают при т-ре  $\leq 27^\circ$  16 г  $SO_2$ , выход  $n-C_8H_{17}SO_3H$  80%. Добавляют 0,13 моля I ( $R=C_12H_{25}$ ) в 78 г толуола за 15 мин. к 0,95 моля  $SO_2$  в 240 г толуола при —45°, после разложения 91 г разб.  $HCl$  получена  $n-C_{12}H_{25}SO_3H$  с выходом 88%, т. пл. 35°. С. Иоффе

**5Ж249.** Симметризация алкилалюминийсесквиалогонидов в диалкилалюминийгалогениды в присутствии органических солей натрия. Захаркин Л. И., Хорликов И. М. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 6, 1926—1929. —  $R_2AlX$  ( $X$  — галогид) можно получать р-цией  $R_3Al_2X_3$  с  $NaX$ . При  $X = Cl, Br$  более глубоко симметризация не проходит даже с избытком  $NaX$ . 0,14 моля  $(C_2H_5)_3Al_2Br_3$  нагревают при перемешивании 2 часа при 200—220° с 0,17 моля  $NaBr$ , отгоняют  $(C_2H_5)_2AlBr$ , выход 92%, т. кип. 84,2—85°/3 мм. Аналогично синтезируются следующие  $R_2AlX$  (приведены  $R, X$ , выход в %, т. кип. в °C/мм):  $CH_3, Cl, 84, 85/100$ ;  $C_2H_5, Cl, 85, 65—66/2$ ;  $C_2H_5, J, 86, 91/2$ ;  $n-C_3H_7, J, 75, 125—127/1$ . 0,17 моля  $(CH_3)_3Al_2J_3$  нагревают при 180° с 0,43 моля  $NaJ$ , отгоняют фракцию с т. кип. 62—80°/8 мм, нагревают ее с 22 г  $NaJ$  с одной и той же отгонкой, так чтобы т-ра бани была 160—180°, получают  $(CH_3)_3Al$ , выход 80%, т. кип. 125—126°.

**5Ж250.** Алкоксисилоксаны. Piękoś Ryszard, Radzicki Aleksander. Alkoxybromosilanes. «Roczn. chem.», 1960, 34, № 1, 311—313 (англ.; рез. польск.). — Описаны синтез и свойства  $Br_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$  (I). Стехиометрич. кол-во  $C_2H_5OH$  добавляют к  $SiBr_4$ , кипятят до удаления  $HBr$  и перегонкой выделяют I ( $n = 2$ ), т. кип. 236—298°/260 мм, I ( $n = 1$ ), т. кип. 335—345°/260 мм, и I ( $n = 3$ ), т. кип. 176—178°/105 мм. С увеличением числа  $(OC_2H_5)_2$ -групп устойчивость I к гидролизу повышается.

**5Ж251.** О каталитическом диспропорционировании алкил (алкенил) дихлорсиланов. Петров А. Д., Вдовин В. М. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 3, 519—526. — Описано получение  $RSiCl_2H$  [Ia—e; здесь и далее  $a R = C_2H_5$ , б  $R = n-C_3H_7$ , в  $R = iso-C_3H_7$ , г  $R = CH_3CH=CH_2$ , д  $R = iso-C_4H_9$ , е  $R = CH_2C(CH_3)=CH_2$ ] диспропорционированием  $RSiCl_2H$  (IIa—e) в присутствии  $(CH_3CH_2CN)_2$  (III) и пиридина (IV) как катализаторов; параллельно с I образуются  $RSiCl_3$  (Va—e). Скорость р-ции зависит от природы R; она является наибольшей, если R содержит кратную связь в  $\gamma$ -положении. В случае  $R = CH_3$  р-ция не имеет места. В типовом опыте смесь 72,5 г IIг и 35 г III разгоняют на колонке (20 теоретич. тарелок), отбирают (8 час.) 68,5 г конденсата с т. кип. 70—75°, из которого выделяют Ig [здесь и далее для выделенных в-в приведены выход в % (на II), т. кип. в °C или в °C/мм,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ]. 97, 82/745, 1,4290, 0,9193, и Vg, 90, 116—116,6, 1,4450, 1,2238. При нагревании смеси 210 г IIa и 90 г IV (65—70°, 35,5 час.) получены Ia, 71, 42/749, 1,3960, 0,8887; параллельно с Va, 82, 97—97,6/740, 1,4258, 1,2415. Аналогично из 55 г IIб и 27 г III (81—88°, 6,5 часа) получен Ib, 79, 73/750, 1,4096, 0,8901, и Vб, 95, 121,5—123,5/750, 1,4301, 1,570; IIв, 22, 67—68/740, 1,4040, 0,8734, и Vв, 53, 118,5—121/740, 1,4315, —; IIг, 64, 93,5—94/746, 1,4381, 0,9176, и Vг, 99, 139,5/746, 1,4540, 1,1980; IIд, 60, 96,5—97/751, 1,4066, 0,8935, и Vд, 95, 140,5—143/750, 1,4370, —. Приведены данные спектров комб. рас. света синтезированных веществ.

**5Ж252.** Реакции кремнийзационатов с аминами. Goubau Josep, Neubach Erhard. Reaktionen der Siliciumisocyanate mit Aminen. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 5, 1117—1125 (нем.). — Описан синтез  $(CH_3)_4-nSi(NHCONR_2)_n$  (Ia—v; здесь и далее  $a R = C_2H_5$ , б  $R = n-C_3H_7$ , в  $R = CH_3$ ) взаимодействием  $(CH_3)_4-nSi(NCO)_n$  (II) с  $R_2NH$  (IIIa—v). Ia—v легко гидролизуются водой с образованием  $(CH_3)_4-nSi(OH)_n$  (IV) и  $H_2NCONR_2$  (Va—v).  $C_6H_5NH_2$  (VI) не реагирует с II ( $n = 1$ ); II ( $n = 4$ ), напротив, образует с VI  $Si(NHONHC_6H_5)_4$  (VII).  $NH_2CH_2CH_2NH_2$  с II ( $n = 1$ ) не реагирует. Взаимодействия II с IV не наблюдается. Р-р 25 г II ( $n = 1$ ) в 100 мл петр. эфира добавляют к р-ру 26 г IIIa в 90 мл петр. эфира (20 мин.), нагревают 1 час до 55—60°, охлаждают до —20° и отделяют Ia ( $n = 1$ ), выход 91%, т. пл. 79°. При гидролизе Ia ( $n = 1$ ) (45—50°, 3,5 часа; 30°, 36 час.) образуется  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  (VIII), т.

кип. 100,5°, и Va, т. пл. 66°. Аналогично из 24 г II ( $n = 1$ ) и 27 г IIIб в 0,2 л эфира получают Ib ( $n = 1$ ), выход 94%, т. пл. 72°. Продуктами гидролиза Ib ( $n = 1$ ) являются VIII и Vб, т. пл. 147°. Смесь 20 г II ( $n = 1$ ) и 6,85 г IIIв нагревают при 220° 2 часа, выход Iv ( $n = 1$ ) 92%, т. пл. 121—122°. Гидролиз Iv ( $n = 1$ ) дает VIII и Vв, т. пл. 180°. Р-р 23,6 г IIIa в 100 мл эфира добавляют к эфирному р-ру 23 г II ( $n = 2$ ) (20°, 4 часа) и отделяют Ia ( $n = 2$ ), выход 86%, т. пл. 125—127°. Гидролизом Ia ( $n = 2$ ) (12 час.) получено метилполисилоксановое масло и Va. Аналогично из 24 г II ( $n = 3$ ) и 32 г IIIa в 350 мл эфира (4 часа) получают Ia ( $n = 3$ ), выход 80%, т. пл. 87—88°. Эфирный р-р 35 г II ( $n = 4$ ) добавляют к 60 г IIIa (5—10°, 2 часа), нагревают 5 час. при 40°, через 48 час. (20°) выделяют Ia ( $n = 4$ ), выход 87%, т. пл. 118° (разл.; из бал.). Гидролиз Ia ( $n = 4$ ) дает  $SiO_2$  и Va. К кипящему эфирному р-ру 30,4 г VI прибавляют 32 г II ( $n = 4$ ), через 16 час. (20°) отделяют  $Si(NCO)_2(NHCONHC_6H_5)_2$ , выход 77%. Аналогично из 41,75 г VI и 22 г II ( $n = 4$ ), а также из 78 г VI и 20,5 г II ( $n = 4$ ) получают VII, выход 79%. При гидролизе VII образуется  $NH_2CONHC_6H_5$ , т. пл. 159—160°. Обсуждается механизм р-ции. Приведены данные ИК-спектров синтезированных в-в. Г. Монарев

**5Ж253.** Химия кремнийорганических препаратов. XXXVIII. Дальнейшее изучение кремнийорганических полисульфидов. Decker Quintin W., Post Howard W. Studies in organosilicon chemistry. XXXVIII. Further studies in silaorganic polysulfides. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 2, 249—252 (англ.). — Описан синтез  $R_3SiCH_2Cl$  (Ia—6; здесь и далее  $a R = C_2H_5$ , б  $R = n-C_3H_7$ ) взаимодействием  $CH_2ClSiCl_3$  (II) с  $RMgBr$  (IIIa—6). При действии  $NaSH$  на I образуются  $R_3SiCH_2SH$  (IVa—v; здесь и далее  $v R = CH_3$ ). Присоединение  $HgCl_2$  к IV приводит к  $[(R_3SiCH_2SH)_2Hg]^{2+}2Cl^-$  (Va—v). При взаимодействии  $Na_2S$  с I образуются  $(R_3SiCH_2)_2S$  (VI). Присоединение  $CH_3J$  к VI ведет к  $[(R_3SiCH_2)_2SCH_3]^{+}J^-$  (VII); из VII с  $HgJ_2$  получают  $[(CH_3)_3SiCH_2)_2S \cdot HgJ_2]$  (VIII). При действии  $J_2$  на  $R_3SiCH_2SH$  образуются  $(R_3SiCH_2)_2S_2$  (IX). К 1,2 моля IIIa в 1 л эфира добавляют эфирный р-р 0,4 моля II (2 часа), кипятят 5 час., отгоняют эфир, остаток кипятят 10 час. при 85°, после обычной обработки выделяют Ia (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C, для жидких в-в  $n_D^{25}$ ,  $d_4^{25}$ ). 65, 116/100, 1,4452, 0,9020. Аналогично из 1,2 моля IIIб и 0,4 моля II (35°, 15 час.; 105°, 30 час.) получают Ib, 23,3, 117/20 (222—225/749), 1,4502, 0,8999. Смесь 0,17 моля KOH и 75 мл абс. спирта насыщают  $H_2S$ , добавляют 0,12 моля Ia в 25 мл абс. спирта (1 час), кипятят 1 час, из фильтрата выделяют IVa, 50,7, 140/150, 1,4678, 0,8750. Побочно образуется Va, 10, 149/4, —. Аналогично из 0,1 моля KOH,  $H_2S$  и 0,072 моля Ib получают IVб, 66,7, 89/3, 1,4676, 0,8614. К смеси 0,5 мл IVв и 2 мл спирта добавляют 10%-ный р-р  $HgCl_2$  в спирте до прекращения выпадения осадка, выделяют Vв, —, 142. Аналогично получен Va, —, 105, и Vб, —, 135. К р-ру 0,1 моля Ia в 130 мл спирта добавляют воды. р-р 0,009 моля  $Na_2S$  (1 час), кипятят 4 часа, выливают в 0,4 л воды, экстрагируют эфиром VIa, 76, 111/0,08, 1,4771, 0,8802. Из смеси 0,03 моля IVв и 0,06 моля  $CH_3J$  через 20 час. (темнота) выделяют VIIa, 90, 147. Аналогично получен VIIa, 69, 145. Смесь 0,01 моля IVв и 0,009 моля  $HgJ_2$  через 12 час. прибавляют к 25 мл горячего спирта, кипятят и при охлаждении выделяют VIII, 20, 63. К р-ру 0,117 моля NaOH и 0,0019 моля KJ в 20 мл воды добавляют 0,107 моля IVв в 200 мл диоксиана и 0,058 моля йода, кипятят 2 часа, выливают в 0,5 л воды и из органич. слоя выделяют IXв, 57,8, 82/1, 1,4874, 0,9147. Аналогично из 0,15 моля NaOH, 0,003 моля KJ, 0,074 моля IVa и 0,037 моля йода получают IXa, 53,3, 122/0,02, 1,5020, 0,9334. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных в-в. Сообщение XXXVII см. РЖХим, 1960, № 7, 26702. Г. Монарев

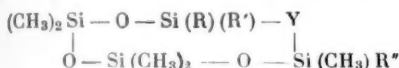




с-винил-  
0,77, 0,785,  
винилтри-  
остаток  
солей в  
0,7, 1,414,  
моля III  
ксан, 49,2,  
винилди-  
получили  
34, 1,422,  
тримети-  
лан, 44,3,  
ли п-сти-  
тилсилан-  
Уринова  
в эфире  
по кап-  
р гидро-  
выделили  
16,8, 103-  
силанбен-  
золь (ОН). Ка-  
туоле над-  
лан, кото-  
метилсил-  
Setinek  
David F.  
urrole, 41.  
-N-Три-  
вием при-  
ксаметил-  
в спирте,  
те с обра-  
и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-  
щепление.  
добавляют  
мин. при  
получают  
54—1,4621.  
ра добав-  
ют по кап-  
ром I, вы-  
хих кри-  
и полу-  
с. с 20 мл  
ыход 5,6 г,  
ра и 75 мл  
и, кипятят  
ыход 4,5%.  
а кривая  
Виноград  
еском ши-  
β-хлорпро-  
XXIX. По-  
их кре-  
В. В. Во-  
ва Л. П.  
61—67—  
и 2 и 3)  
из (RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.  
R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
= α-фурал.  
OO), Si. По-  
и 150 мл  
CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>-  
приведены  
2, d<sub>4</sub><sup>20</sup>, 1,4,  
145—130/  
0,7, 46 (ш-  
2SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
искусствен-

0,11 моля безводн. AlCl<sub>3</sub> получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 30,5, 162—166/3,5, 55—56, —, —, семикарбазон, т. пл. 134—125° (из водн. сп.), и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, 46,5, 138—140/3,5, 50—51, —, —. Смесь 0,5 моля RCOOH и 0,1 моля SiCl<sub>4</sub> нагревают до прекращения выделения HCl, отгоняют непрореагировавшую к-ту и остаток подвергают термич. разложению. Таким путем получены следующие I: а, 62, 165—170/760, 1,4066, 1,0101; б, 25, 180—182/760, 1,4061, 0,9535; в, 65,3, 217—220/760, 1,4179, 0,9395; г, 72, 140/13, 1,4265, 0,9225. Смесь 0,2 моля RCOOH и 0,06 моля SiCl<sub>4</sub> в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нагревают до прекращения выделения HCl, отгоняют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и остаток подвергают термич. разложению, выходы Ia—г по этому способу составляют соответственно 74,5, 63,5, 79,5 и 65,5%. По этому способу получены также Id, 85, 173—175/2, 41—42 (из эф.), —, —; Ie, 87, 240—212/7, 38—39 (из эф.), —, —; If, 88, 230—232/5, 94,5—95 (из сп.), —, —; Ia, 93, 155—157/5, 72,5—73 (из сп.), —, —; Ig, 90, 190—192/4, 61—62 (из петр. эф.), —, —. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 13, 52068. Г. М. 5Ж259.

Синтез полиорганосилоксанов с различными группами в цикле. Андрианов К. А., Якушкин С. Е. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 3, 457—460. — Описано получение циклотетра- и циклогексасилоксанов (Ia—е—II) согидролизом (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>



Ia—е Y = O, а R = R' = R'' = CH<sub>3</sub> (далее неуказанные R везде CH<sub>3</sub>); б R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, в R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; г R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; д R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; е R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl; и Y = OSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)OSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, R = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

(III) с RR'SiCl<sub>2</sub> (IVa—в, где а R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; б R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, R' = CH<sub>3</sub>; в R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). При согидролизе III с IVa и IVb образуются циклич. продукты, содержащие одновременно (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO- и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO- или (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO-группы в соотношении 3:1 и 1:1. При согидролизе III с IVb образуются циклич. продукты, содержащие одновременно (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO- и (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)(OH)<sub>2</sub>-SiO-группы в соотношениях 3:1 и 1:1. К смеси 60 мл воды и 100 мл эфира добавляют (30°, 1 час) смесь I моля III и 0,74 моля IVa, перемешивают 1 час и после обычной обработки выделяют Ia (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>), 5, 64/12, 1,4013, 0,9413; Ib, 11,7, 111—113/7, 1,4490, 1,0163; Ic, 21,8, 167—168/7, 1,4881, 1,0002, и II, 18,1, 182/2, 1,5170, 1,0916. Аналогично согидролизом III с IVb получен Ig, 22,3, 166—170/8, 1,4880, 1,0623; после согидролиза III с IVb из продуктов р-ции выделены Id, 23,5, 150/18, 1,4557, 1,0882, и Ie, 32,1, 182/4, 1,4989, 1,17567. Г. Мочарев

5Ж260. Реакции ортоэфиров титана. III. Реакции этил- и изопропилтитанатов с α-оксикарбоновыми кислотами. Varga I. D., Mehrotra R. C. Reactions of orthoesters of titanium. III. Reactions of ethyl and isopropyl titanates with α-hydroxy carboxylic acids. «J. prakt. Chem.», 1960, 10, № 5-6, 9—18 (англ.). — Исследовано ступенчатое замещение алкильных групп в (RO)<sub>4</sub>Ti (I, где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) на ацильный остаток кичением с салициловой (II), молочной (III) и мшиальной (IV) к-тами в кипящем C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в различных отношениях. Число замещ. алкильных групп оценивалось по кол-ву молей выделившегося спирта. Приведены взятая к-та, число молей выделившегося C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (первая цифра) и изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (вторая цифра) на 1 моль I: (соотношение 1:1), II, 2, 2; III, 2, 1,94; IV, 1,94, 1,84; (соотношение 1:2), II, 3,71, 3,81; III, 3,04, 3,37; IV, 2,9, 2,70; (соотношение 1:3), II, —, 3,83; III, 3,85, —; IV, 3,79, —; (соотношение 1:4), II, 3,78, —; III, —, 3,70; IV, 3,46, 3,66. Продукты р-ции I с III и IV прочно удерживают оставшиеся RO-группы. Произ-

водные III и IV белого цвета, II — оранжевого или темно-красного. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 9, 34887. С. Иоффе

5Ж261. О синтезе о-оксифенилфосфоновой кислоты и некоторых ее производных. Луканин А. М., Калинин И. Д. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1597—1601. — Описано получение о-НОC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (I) по измененной методике (Doak G. O., Freedman L. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5658) (образование I доказано сочетанием с n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (II), выделена также Ва-соль I) и гидролизом о-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (III) в щел. или лучше аммиачной среде. Измененная методика (см. ссылку выше) отработана на примере синтеза 2-НО-5-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (IV). К р-ру 48 г 2-NH<sub>2</sub>-4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ОН в 154 мл HBF<sub>4</sub> (d 1,22) при перемешивании добавляют 28 г NaNO<sub>2</sub> (1 час, —5—5°), выход 2-НО-5-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (V) 49 г. К смеси 250 мл CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (VI) с 23 мл PCl<sub>3</sub> добавляют 48,6 г V с 4 г CuBr, после прекращения выделения N<sub>2</sub> (3—5 час.) осадок отделяют и к фильтрату добавляют 60 мл воды, VI отгоняют с паром, при охлаждении р-р насыщают H<sub>2</sub>S и осадок отделяют, р-р доводят до pH 2 с КОН и затем нейтрализуют KHCO<sub>3</sub>, упариванием р-ра выделяют молекулярное соединение монокальевой соли IV с IV, выход 12,5% (из водн. сп.). К р-ру 30 г о-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОН в 90 мл KBF<sub>4</sub> (d 1,22) добавляют 20,5 г NaNO<sub>2</sub> (1 час, при т-ре от —8 до 0°), осадок отделяют, выход о-НОC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (VII) 42 г. К смеси 170 мл безводн. VI с 23 мл PCl<sub>3</sub> присыпают 41,6 г VII и 4 г CuBr при 35°, через 3—5 час. осадок отделяют, к фильтрату добавляют 60 мл воды при 20—30°, полученный р-р далее обрабатывают двумя способами. По первому способу отгоняют VI, по охлаждению обрабатывают H<sub>2</sub>S и кипятят с углем до удаления H<sub>2</sub>S, охлажд. р-р нейтрализуют КОН, добавляют KHCO<sub>3</sub> и затем 15 г II. Продукт сочетания монокальевой соли I с II очищают переосаждением к-той из р-ра в КОН и перекристаллизуют из горячей воды, выход 12,5%. По второму способу к р-ру добавляют 15,5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, осадок отделяют, р-р обрабатывают H<sub>2</sub>S, CuS отделяют и р-р доводят до pH 2—3 с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, к р-ру в VI добавляют 63 г Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и выделяют Ва-соль I (сушат при 120°), выход 16%. Из Ва-соли I получен продукт сочетания I с II. Смесь 12 г III и пасты (из 9 г Cu<sub>2</sub>O в 60 мл 10%-ного NaOH) нагревают 12 час. при 70—80°, осадок отделяют, доводят до pH 4, пропускают H<sub>2</sub>S, осадок отделяют и фильтрат упаривают приблизительно до половины, осадок отделяют и упариванием получают смесь I и NaCl. Из I получают продукт азосочетания с n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, выход 16,3%. К р-ру 23,7 г III в 400 мл р-ра NH<sub>3</sub> (d 0,9) добавляют в течение 1 часа свежеприготовленную пасту из 18 г Cu<sub>2</sub>O, нагревают 18 час. при 70—80° при пропускании NH<sub>3</sub>, по охлаждении смесь подкисляют конц. HCl до pH 3—4, осадок отделяют и затем растворяют в HCl (1:1), пропускают H<sub>2</sub>S, кипятят с углем и нейтрализуют содой, осадок промывают водой до удаления иона Cl<sup>-</sup> и сушат при 120°, выход I 41%, т. пл. 178—179°. I устойчива к нагреванию с конц. HCl. Ср. реф. 5Ж262. В. Гиларов

5Ж262. о-Оксифенилфосфинная кислота. Freedman Leon D., Doak G. O., Petit Edward L. o-hydroxyphenylphosphonic acid. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 1, 140—142 (англ.). — о-Оксифенилфосфинная к-та (I) получена дебензиллированием о-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (II). В-во II получено из (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub> (III) и PCl<sub>3</sub> с CuCl или из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>ОН (IV) и о-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (V) в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при этом образуется также (HO)<sub>2</sub>P(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (VI). I в конц-ии 0,01 M обнаруживает значительную активность in vitro против одного вида *Escherichia coli* и трех видов *Staphylococcus aureus* и слабую активность против *Aerobacter aerogenes*. Смесь 0,2 моля о-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> и 150 мл 6 н. HCl кипятят 5 мин., быстро охлаждают до 0°, диазотируют (<5°) и NaBF<sub>4</sub> осаж-

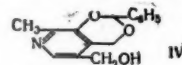
дают III, выход 87%, т. разл. 135°. Суспензию 0,5 моля III в сухом этилацетате,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{CuCl}$  нагревают до 55°. После окончания выделения  $\text{N}_2$  при 5° добавляют 200 мл воды, р-р упаривают в вакууме до 400 мл ( $<45^\circ$ ) и экстрагируют эфиром, эфирный р-р экстрагируют 1 л 10%-ного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , шел. р-р подкисляют до pH 0,4, выход I 24%, т. пл. 156–157° (из водн. ацетона). Смесь 10 г V, 20 мл IV, 10 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 0, 2 г Cu в порошок кипятят 16 час., добавляют воду и избыток IV отгоняют с водяным паром, подкисляют до pH 0,4 и выделяют II, выход 10%. Фильтрат подкисляют 10 мл конц. HCl, упаривают досуха, остаток после высушивания экстрагируют несколько часов эфиром (для удаления окрашенных продуктов) и затем 8 час. 250 мл абс. спирта, из спирт. р-ра выделяют VI, выход 32%, т. пл. 233–235° (из 6 н. HCl). Р-р 5,28 г II в 50 мл спирта подвергают гидрогенизу с 5 г 10%-ного Pd/C, выход I ~100%, т. пл. 124–127° (сущ. в вакууме при 100°). Строение VI подтверждено УФ-спектром. Ср. реф. 55K261. В. Гиларов

5Ж263. Потенциальные противоопухолевые вещества. XXX. Аналоги N,N'-дифенилдиамида фенилтиофосфиновой кислоты. Reist Elmer J., Jung Irene G., Baker B. R. Potential anticancer agents. XXX. Analogs of N,N',P-triphenylphosphonothioic diamide. *J. Organ. Chem.*, 1960, 25, № 4, 666—668 (англ.). В поисках новых противоопухолевых препаратов синтезировали ряд  $C_6H_5P(S)(NHR)_2$  (Ia—i; указаны заместители в бензольном ядре а *n*-Cl; б *o*-Cl; в 3,4-Cl<sub>2</sub>; г 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; д *n*-CH<sub>3</sub>о; е *n*-NO<sub>2</sub>; ж *n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ООС; з вместо Ar H, и вместо ArC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и RP(S)R'R'' [Iк—н: к R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O; л R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; м R = R' = R'' = NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; н R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = R'' = NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], а также C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(O)(NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II). Использованы следующие способы: к р-ру 9,2 моля амина в 20 мл эфира прибавляли по каплям 2,4 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PSCl<sub>2</sub> (III) (в случае II применяли C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>POCl<sub>2</sub>), через 16 час. (20°) из фильтрата выделяли I (способ А). Смесь 0,207 моля амина и 0,048 моля III нагревали за 15—20 мин. до 165°, через 1 час (165°) растворяли в 150 мл CHCl<sub>3</sub>, обрабатывали 1 н. HCl и отделяли хлоргидрат исходного амина (способ Б). К р-ру 0,094 моля амина и 0,094 моля пиридина в 400 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляли по каплям за ~ 10 мин. 0,047 моля III, смесь кипятили 7 час. и упаривали в вакууме досуха, остаток растворяли в этилацетате и промывали 1 н. HCl, р-ром NH<sub>3</sub> и водой (способ В). К 40 мл конц. водн. р-ра NH<sub>3</sub> прибавляли по каплям 9,5 ммоль III, смесь нагревали 0,5 часа при 100°, упарили в вакууме и извлекали в-во эфиром (способ Г). Р-р 0,078 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН и 0,078 моля пиридина в 20 мл эфира прибавляли по каплям за ~ 10 мин. к р-ру 0,078 моля III или PSCl<sub>3</sub> в 20 мл эфира, после кипячения 1 час из фильтрата выделяли соответствующий неочищ. хлорангидрид монофенилового эфира, к р-ру последнего в 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 5—10° прибавляли по каплям р-р 0,3 моля анилина в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и через 2 часа при 60° отделяли хлоргидрат анилина; из маточного р-ра выделяли в-во (способ Д). Синтезированные в-ва не обладают противоопухолевым действием. Получены следующие в-ва (перечислены в-во, способ получения, выход в %, т. пл. в °C: Ia, А, 62, 181—182 (из абс. сп.); Ib, Б, 52, 113—114 (из абс. сп.); Ic, В, 47, 145 (из абс. сп.); Id, А, 70, 132—133 (из абс. сп.); Ie, Д, 32, 112—114 (из абс. сп.); If, В, 30, 198—200 (из водн. ацетона); Ig, Б, 87, —; Ih, Г, 50, 38—40 (из абс. сп.); Ii, А, 79, 80—81 (из абс. сп.); Ik, А, 62, 111—112 (из абс. сп.); Il, Д, 53, 93—96 (из абс. сп.); Im, А, 43, 150—151 (из сп.); In, Д, 74, 122—123 (из абс. сп.); Io, А, 61, 207—210 (из абс. сп.). Сообщение XXXIX см. РЖХим. 1961, 4Ж265. А. Бердиг

5Ж264. Стереохимия асимметрических соединений фосфора. III. Расщепление ряда *o*-алкиловых эфиров алкилтиофосфиновых кислот. Aaron Herbert S.

Braun Janet, Shryne Thomas M., Frack Harold F., Smith Gary E., Uyeda Roy T., Miller Jacob I. The stereochemistry of asymmetric phosphorus compounds. III. The resolution of a series of O-alkyl alkylphosphonothioic acids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, № 3, 596–598 (англ.). — Описание расщепления  $R(R'O)P(S)OH$  (I) в виде солей с хинином (II) на бруттином на энантиоморфные структуры. Оптически активные I охарактеризованы в виде солей с дициклогексиламином (III). Далее перечисляются  $R, R'$  в I, т. пл. соли с II в °C, т. пл. соли с III в °C (из эф. или ацетона),  $[\alpha]_D$  соли с III:  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  (Ia), 195–197, 123–124, –7,2; Ia, 197–199, 123,5–124,5, +7,0;  $CH_3$ , *изо*- $C_3H_7$  (Ib), 198–201, 123–123,5, –7,6; Ib, 177–179, 123–123,5, +7,6; *изо*- $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$  (Iv), 133–134, 147–148, –7,0; Iv, 148–150, 147–149; +6,5;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$  (Ir), 175–176, 185, –7,0; Ir, 190–191, 184–185, +4,1;  $CH_3$ ,  $CH_3$  (Ij), 198–199, 180, –2,3; Id, 198–200, 180, +6,6. Р-р  $C_2H_5ONa$  (из 0,4 моля Na и 0,5 л абс. спирта) насыщают  $H_2S$ , добавляя по каплям 0,2 моля *изо*- $C_3H_7$ ,  $C_2H_5O$ POCl при размешивании ( $<30^\circ$ ). спирт удаляют почти досуха, добавляя воду, которую отгоняют для удаления следов спирта, остаток растворяют в ~40 л воды, промывают эфиром и подкисляют (~80 мл) конц. HCl, выход IV 57%, т. кип. 82–85°/0,45–0,5 мм,  $n_{25}^D$  1,4826–1,4833. 0,2 моля  $C_2H_5P(S)(OCH_3)_2$  гидролизуют с 0,165 моля 1 н. р-ра основания 24 часа при 45°, затем смесь обрабатывают, как описано (РЖХим, 1959, № 20, 71555) и получают 10 г Ir, т. кип. 66–70°/0,18 мм,  $n_{25}^D$  1,4976, соль с III, т. пл. 185° (из ацетона-эф.). Соли с II или соль Ia с бруттином расщеплены перекристаллизацией из ацетона до постоянной т-ры плавления. Получены (–)Ic, т. кип. 74–81°/0,3–0,5 мм,  $n_{25}^D$  1,4801–1,4806,  $\alpha$  –13,92 + 0,02° (1 дм); (+)Ia, т. кип. 79–84°/0,9–1,1 мм,  $n_{25}^D$  1,4920,  $\alpha_{28}^{25} + 9,57^\circ$  (1 дм); (+)Ib, т. кип. 59–64°/0,22–0,25 мм,  $n_{25}^D$  1,4802,  $\alpha_{30}^{30}$  13,59 + 0,01° (1 дм). При расщеплении II отдельные фракции переводят в соль с III и следят за изменением вращения; после 7 перекристаллизаций получена соль с III,  $[\alpha]_D$  +6,6°. Часть II см. РЖХимBx. 1959, № 16, 20646. В. Гладышев

57K265. Изучение фосфорилирования. П. I. Синтез пиридоксин-5-фосфата через фосфит. Tanaka T. u. o. «Якугакү даэсси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 10, 1301—1305 (японск; реангл.). —Окисление пиридоксин-5-фосфата (I) (после ацилирования) действием  $\text{KMnO}_4$  приводит после омыления к пиридоксин-5-фосфату (II), прямое окисление I дает пиридоксаль-5-фосфит (III). Смесь 5 к 2 хлор-



гидрата пиридоксина, 10 г бензальдегида, 5 г  $ZnCl_2$  нагревают 3 дня при 50°, обрабатывают 50 мл 10%-ной  $Na_2CO_3$ , получают бензилдипиридоксин (IV) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в г, т. пл. в °C), 59, 151 (из бзл.). К 2,6 г IV в 1,5 г  $(C_2H_5)_3N$  в 20 мл  $CHCl_3$  при 0° добавляют по каплям 2,7 г дифенилхлорфосфита (V) в 10 мл  $CHCl_3$ , перемешивают 1 час при ~20°, выпаривают в вакууме, обрабатывают  $CCl_4$ , фильтрат упаривают в вакууме, остаток нагревают (80°, 2 часа) с 40 мл 75%-ной  $CH_3COONa$ , упаривают в вакууме, обрабатывают ацетоном, получают I, 55, 195 (разл.). К 1,2 г I в 20 мл воды добавляют 2,5 н. NaOH до pH 7, затем при 0° добавляют по каплям 2,5 мл  $(CH_3CO)_2O$  и 2,5 н. NaOH, поддерживают pH 6,5–8, через ~12 часа. (0°) добавляют 23 мл 0,158 M  $KMnO_4$ , через 4 часа фильтрат упаривают в вакууме до 10 мл, добавляют 30 мл  $CH_3ONa$  и 2,5 мл 2,5 н. NaOH (pH 11,5), через 3 часа добавляют  $CH_3COONa$  до pH 5, упаривают в вакууме до 5 мл, проводят через амбальгат IR C-50 (H+ форма), промывают водой.

выпарива  
(разл.; из  
шт I (pH  
шт, 20, 14  
Оксим по  
сая (VI  
держкой  
7 г триб  
5 н. NaO  
до pH 5,  
CH<sub>3</sub>OH, 1  
82, 196  
вают 45  
гидрат 4-  
из воды)  
4,2 мл (0  
10 мл пи  
кууме, об  
р-рителя  
ОН (90°,  
5-фосфит  
5 н. NaO  
6,5—8), ч  
через 6 ч  
ствен H  
добавляю  
через 4 ч  
на другой  
эвонпри  
получен  
фата (вос  
л пиридо  
ми при р  
получени  
сообщени  
5Ж266.  
ислот. I  
Ж. общ.  
RAsO(OR  
RAs(OR')  
ся RОН  
В кипяч  
39 ± Са<sub>2</sub>  
(R = C<sub>3</sub>H  
122,5/10  
зрывают  
т. кип. в  
1,1739; С  
C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, 126  
(125—130/  
—(тра по  
из дист.  
35°/11 мм  
(из петр  
/11 мм, т  
18%-ной  
из филь  
Аналоги  
приведе  
в %, т.  
56—59/10  
1,4520, 1  
1,0573, П  
117,5, 1,3  
12,5, 93  
П, 19,6.  
5Ж267.  
нстных ч  
Б. Д. «Ж  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As  
(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>As  
тифурез  
образую



ack Na-  
Miller  
phosphorus  
of O-alkyl  
ос., 1960,  
щепление  
(II) или  
Оптически  
дицикло-  
R,R' в I,  
из эф. или  
195—197,  
-7,0; CH<sub>3</sub>  
177—179,  
134, 147—  
CH<sub>3</sub> (In),  
+4,1; CH<sub>3</sub>  
180, +6,6,  
та) насы-  
изо-СН<sub>3</sub>-  
рт удале-  
отгоняют  
воряют в  
подкисляют  
т. 82—85°;  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P(S)-  
на основа-  
вают, как  
чают 10 г  
III, т. пл.  
с бруп-  
цетона до  
16, т. кип.  
92 + 0,06°;  
25D, 1,490,  
—0,25 мм.  
щепление  
III и сле-  
ристалли-  
сть II см.  
Гилларов  
I. Синтез  
ака Te-  
Pharmat.  
онск.; реа-  
I (после  
омы-  
е окисле-  
5 г хлор-

выпаривают в вакууме досуха, получают II, 55, 204 (разл.; из воды). Аналогично вышеописанному окисляют I (рН 7, 0°, 4 часа), без ацетилирования получают III, 20, 144 (разл.); оксим, т. пл. 198° (разл.; из воды). Оксим получен также действием V на оксим пиридоксали (VI) в HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 0° с последующей выдержкой (~20°, 2 час.; 50°, 10 мин.), выход 6%. Смесь 7 г трибензоилпиридоксамина, 200 мл CH<sub>3</sub>OH и 8 мл 5 н. NaOH через 6 час. (~20°) подкисляют CH<sub>3</sub>COOH до рН 5, добавляют р-р 5 г пикриновой к-ты в 50 мл CH<sub>3</sub>OH, получают пикрат 4-N-бензоилпиридоксамина, 82, 196 (разл.; из CH<sub>3</sub>OH); 0,6 г пикрата обрабатывают 45 мл 2,4,4 М р-ра HCl в CH<sub>3</sub>COOH, получают хлорпикрат 4-N-бензоилпиридоксамина (VII), 91, 269 (разл.; из воды). 3,1 г VII обрабатывают 20 мл пиридина и 4,2 мл (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, затем добавляют при 0° 5,05 г V в 10 мл пиридина, через 1 час (~20°) выпаривают в вакууме, обрабатывают CCl<sub>4</sub> из фильтрата после отгонки р-рителя в вакууме и обработки 80 мл 90%-ной CH<sub>3</sub>COOH (90°, 1,5 часа) выделяют 4-N-бензоилпиридоксамин-5-фосфат (VIII). К 336 мг VIII в 10 мл воды добавляют 5 н. NaOH до рН 7, затем 0,3 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl при 0° (рН 6,5—8), через 1 час добавляют 5,2 мл 0,158 М KMnO<sub>4</sub> через 6 час. (0°) избыток окислителя разрушают действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, фильтрат упаривают в вакууме до 10 мл, добавляют 15 мл CH<sub>3</sub>OH и 0,3 мл 5 н. NaOH (рН 11,5), через 4 часа фильтрат подкисляют 2 н. HCl до рН 2,5, на другой день нейтрализуют NaOH, получают 4-N-бензоилпиридоксамин-5-фосфат (IX), 59, 260 (разл.); IX получен также бензоилированием пиридоксамин-5-фосфата (водн. р-р, рН 7, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, 0°), выход 91%. I—III и пиридоксаль-5-фосфат характеризованы УФ-спектрами при различных рН (даны кривые). Определены R<sub>f</sub> полученных в-в в различных р-рителях. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 9, 34899. Л. Яновская

**5Ж266.** Синтез и пиролиз эфиров алкиларсеновых кислот. Камай Гильям, Черноаковский Б. Д. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 4, 1176—1180.—Пиролиз RAsO(OR')<sub>2</sub> (I; где R = R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) приводит к RAs(OR')<sub>2</sub> (II) и ROAs(OR')<sub>2</sub> (III), побочно образуется RON (IV). Часть I перегоняется без изменения. В кипящую смесь 12,2 г SeO<sub>2</sub> и 0,4 г C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> прибавляют 30 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, нагревают 3 часа, получают I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), выход 53,3%, т. кип. 120,5—122,5°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4519, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2460. Аналогично синтезированы остальные I (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>): Ia, 54,8, 101—103,5/2, 1,4520, 1,1739; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 66,1, 115—118/3, 1,4532, 1,1324; CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 129,5—130/5, 85,2, 1,4532, 1,1774; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 60, 125—130/5, 1,4537, 1,1481. 11,17 г Ia нагревают 1 час (т-ра паров 159—174°, реакционной массы 244—272°), из дистиллата выделяют IVa, выход 8,4%, т. кип. 25—35°/11 мм, 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 70—71,5° (из петр. эф.), и 1,54 г неочищ. IIa, т. кип. 87—94°/11 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4489, < d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0849. В р-р 3 г KJ в 20 мл 18%-ной HCl прибавляют в атмосфере SO<sub>2</sub> 1,03 г IIa, из фильтрата выделяют C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>AsJ<sub>2</sub>, т. кип. 131°/11,5 мм. Аналогично Ia подвергнуты пиролизу остальные I (приведены R, R' исходного I, полученные в-ва, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, III, 11,2, 50—59/10, 1,4413, 1,1623, исходный I, 40,7, 121,5—124/11, 1,4520, 1,2435; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, II, 5,7, 111—115/12, 1,4528, 1,0573, III, 2,1, 121—125/14, 1,4486, —, IV, 17,1, 115—117,5, 1,3972, 0,8143, ДНБ, т. пл. 61—62°; CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, II, 12,5, 93—95/13, 1,4515, 1,0846, IV, 9,3, —, —; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, II, 19,6, 103—106/13, 1,4533, 1,0727, IV, 15,5, —, —.

Ф. Величко

**5Ж267.** Некоторые свойства эфиров диалкиларсеновых кислот. Камай Гильям, Черноаковский Б. Д. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1536—1541.—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsOCS<sub>2</sub>NH<sub>7</sub> (Ia) с C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J (II) образует (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)As(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (III), в котором J—I количественно титруется AgNO<sub>3</sub>. Эфиры типа I при окислении SeO<sub>2</sub> образуют смесь нестойких в-в, из которой выделены

эфиры типа RAsO(OR)<sub>2</sub> и R<sub>2</sub>AsO(OR). В качестве окислителя можно использовать HgO. 15,43 г (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>As-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O кипятят 3 часа с 30 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, пропуская конденсат через безводн. CuSO<sub>4</sub>, избыток C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH отгоняют, из остатка выделяют C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>As(CH<sub>3</sub>)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ib) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>), 60, 73,5—75/12, 1,4575, 1,0584. При стоянии 45 дней смеси 1,83 г Ia и 1,62 г II в запаянной ампуле выпадает III, выход 24,6%, т. пл. 241—243°. В кипящую смесь 19,98 г SeO<sub>2</sub> и 0,6 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> прибавляют 53,31 г (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ia), нагревают 3 часа, после отгонки р-рителя из фильтрата выделяют Ib, 2,1, 140—141, 1,4600, 1,1148, и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsO(OH) (IVa), выход 1,5%, т. пл. 136—137°. Аналогично окислены следующие эфиры (перечислены исходные эфиры, полученные в-ва, их выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>): Ia, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 16,6, —, —, —; Ia, Ia, 6,2, 54,5—57/13, —, 1,4621, 1,0904; Ia, IVa, 2,7, —, 135—137, —, —; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>As(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 2, 98,5—101/11, —, 1,4522, —, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 12,1, 130—130,5/4, —, 1,4721, 1,1922, IVa, выход 11,9%; (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AsOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AsO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 26, 110—111/2, —, 1,4729, 1,2265, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AsO(OH) (IVb), 11,1, —, 126—127, —, —; (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AsOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ic), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 1,9, 116—118, —, —, Ic, 2,6, 82,5—84/10, —, 1,4588, 1,0461, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)AsO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 24,9, 133—134/3, —, 1,4676, 1,1507, IVb, выход 5,5%. Через 12 г Ib 2 часа пропускают сухой O<sub>2</sub>, отфильтровывают IVb, т. пл. 127—128°. Нагревают 40 час. при энергичном перемешивании смесь 37,5 г HgO и 17,8 г (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>AsOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в 250 мл CHCl<sub>3</sub>, декантируют, выделяют (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>AsO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 18,8, 116,5—118/3, 1,4718, 1,1865. Нагревают до 210—280° 14,28 г Ic; из реакционной смеси отгоняют C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, выход 30,4%, и Ic, 2,4, 81—83/11, 1,4612, —.

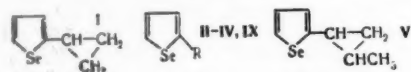
Ф. Величко

**5Ж268.** Реакции дифенилдиселенидов с бис-фенилсульфонилметаном и гетероциклическая реакционная способность некоторых дифенилселенилтиолатов. Degani Jacopo, Tundo Antonio. Reazioni competitive di difenildiseleniuri col bis-fenil-solfonil-metano e reagibilità eterolitica di alcuni difenil-selenil-tiolati. «Ann. chimica», 1960, 50, № 1-2, 140—146 (итал.).—Сопоставлена реакционная способность XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (I) и XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeSeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (II), где X = H, CH<sub>3</sub>, Br, Cl, NO<sub>2</sub> (а также OCH<sub>3</sub> в II), по отношению к (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHNA (III). При одновременном взаимодействии I и II с III образуются (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-n. Таким образом замещены на меркаптоарильную группу происходит не только когда заместители в ядре у I и II одинаковы, но даже когда более реакционноспособные II (X-n-NO<sub>2</sub>) реагируют в паре с менее реакционноспособными I (X = H, n-CH<sub>3</sub>, n-OCH<sub>3</sub>). Исследовано также взаимодействие III с селенилтиолатами XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X' (IV, где X и X' = H, n-Br, n-Cl, o-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, p-NO<sub>2</sub>). Во всех случаях получены производные III типа (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X', т. е. с III всегда связывается меркаптоарильная группа даже тогда, когда селеноарильная группа содержит NO<sub>2</sub>-группу в пара-положении. Указанные факты объясняются различием связей S—S и Se—Se, а также более сильными электронодонорными свойствами атома S по сравнению с Se. Смешивают р-р I и II в диоксане с р-ром III в метаноле, содержащем метилат натрия. Синтезированы следующие IV (указаны X, X', т. пл. в °C): n-Br, n-Br, 94—95; n-Cl, n-Cl, 69—70 (из сп.); m-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>, 85 (из сп.); n-NO<sub>2</sub>, n-NO<sub>2</sub>, 181—182 (из диоксана); n-NO<sub>2</sub>, H, 58—59; n-NO<sub>2</sub>, n-Cl, 86—87 (из сп.); n-NO<sub>2</sub>, n-Br, 103—104 (из сп.). Р-цией 2 г IV (X = X' = m-NO<sub>2</sub>) с III [из 1,7 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] в CH<sub>3</sub>OH нагревают 1 час. подкисляют разб. HCl и выделяют (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-м, т. пл. 205° (из сп.-ацетона).

В. Шекин

**5Ж269.** Химия селенофосф. XXVI. Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Васильковский В. Е. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 5, 1628—1631.—Синтезирован

2-циклопропилселенофен (I) р-цией β-(селениенил)-акролеина (II) с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> или р-цией хлоргидрата 2-(β-диметиламинопропио)-селенофена (III) (см. сообщение XXV, РЖХим, 1961, 1Ж262) и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с последующим разложением селениенилпиперазина по Кижнеру.



II R = CH = CHCHO, III R = COSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
IV R = CH = CHCOSCH<sub>3</sub>, IX R = CH(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Аналогичным путем из селеналь-2-ацетона (IV) и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> получен 2-(2'-метилциклопропил)-селенофен (V). К 400 мл 5%-ного NaOH добавляют по каплям 30 г селенофен-2-альдегида и при охлаждении ледяной водой добавляют за 5 час. 20 г CH<sub>3</sub>CHO и 20 мл воды, получают II (здесь и далее при описании в-в указаны выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C, для жидких в-в в <sup>n</sup><sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>), 71,5, 128—129/2, 1,6995, 1,5487; оксим, 95, 152—153 (из водн. сп.); фенилгидразон (IIIa), 96, 151—152 (разл., из CH<sub>3</sub>OH). 2 г II в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH нагревают 1 час при 100° и прибавляют 25 мл воды, выделяют 1-фенил-5-(селениенил-2')-пиперазалин (VI), 70, 92—93 (из водн. CH<sub>3</sub>OH). К 15 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> добавляют 12,5 г IV в 30 мл спирта, нагревают 1 час при 100°, получают 3-метил-5-(селениенил-2)-пиперазалин (VII), 89, 129—130/2, 1,6010, 1,4607. К VII (из 0,1 моля IV) добавляют 1 г плавящего KOH, небольшое кол-во Pt/C, нагревают 40 мин. при 200—210°, получают V, выход 74%. Для очистки V от примеси селениенилалкена 0,04 моля V, 8 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 0,004 моля 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SOCl (VIII) нагревают 1 час при 100°, получают V, —, 74—75/8, 1,5614, 1,3358. Из 0,076 моля II и 18 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в 30 мл спирта после разложения VI получен I, выход 44%. 0,14 моля 2-ацетоселенофена, 0,19 моля (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH · HCl, 5,5 г параформа, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 25 мл спирта нагревают 2 часа при 100°, добавляют 40 мл CH<sub>3</sub>OH, 15 мл воды, полученный р-р приливают по каплям к 12 мл 40%-ного NaOH в 25 мл CH<sub>3</sub>OH при 40—50°, нагревают 15 мин. при 100°, после отгонки остаток разлагают, как описано выше, выход I 44,5%. После р-ции с VIII выделяют очищ. I, 84, 71—72/13, 1,5751, 1,4046. Из 20 г этил-(селениенил-2)-карбинола (IX) нагреванием с KHSO<sub>4</sub> получен 2-пропенилселенофен, 70, 82—82,5/18, 1,6075, 1,3894. Приведены данные УФ-спектров I и V. С. Иоффе

**5Ж270.** Получение и фторирование 1,1,1,2-тетрахлорэтана. «Ухань дасюэ цзякань кэсюэ сюэбао», Wuhan daxue ziran kexue xuebao, 1960, № 2, 88—90 (кит.).—При хлорировании CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl (I) в присутствии PCl<sub>5</sub> при 125,2° образуется CH<sub>2</sub>ClCCl<sub>3</sub> (II) с выходом 25%. Чистый II получается с высоким выходом по схеме: I → CH<sub>2</sub>ClCHCl<sub>2</sub> (III) → CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> (IV) → II. Хлорированием 400 г I в присутствии 12 г PCl<sub>5</sub> при 110 ± 2° (~6—7 час.) получают 169 г III. К смеси 80 г NaOH и 160 мл спирта при 65° и перемешивании постепенно прибавляют 120 мл III и собирают IV, выход 90%, т. кип. 31—38°. В р-р 53 г IV в 52 г CCl<sub>4</sub> при 40—45° пропускают хлор (~2 часа), после обработки р-ром KOH получают II с выходом 75%. Нагреванием смеси 127 г II, 45 г SbF<sub>3</sub> и 4,6 г SbCl<sub>5</sub> при 160° (тра банка) получают CH<sub>2</sub>ClCCl<sub>2</sub>F с выходом 61,5%, т. кип. 86—90°, а нагреванием смеси 180 г II, 160 г SbF<sub>3</sub> и 16,1 г SbCl<sub>5</sub> при 100° получают CH<sub>2</sub>ClCClF<sub>2</sub> с выходом 40,5%, т. кип. 45—50°.

**5Ж271.** Метиленовые производные как промежуточные продукты в полярных реакциях. XX. Реакции водных и спиртовых растворов оснований с хлордиформметаном и дифторидметаном. Hine Jack, Ketley Arthur D. Methylen derivatives as intermediates in polar reactions. XX. The reactions of aqueous and alcoholic base with chlorodifluoromethane and difluoriodomethane.

не. J. Organ. Chem., 1960, 25, № 4, 606—607 (англ.). Повторение работы (см. Haszeldine R. N., J. Chem. Soc. 1952, 4259) показало, что из CHF<sub>2</sub>Cl в спирт, р-ре KOH при 35° через несколько минут выпадает KCl. С CHF<sub>2</sub>Cl (I) эта р-ция протекает с образованием ≤ 5% CHF<sub>2</sub>. Исследования кинетика р-ции I с KOH в водн. р-ре. Константы скорости р-ции второго порядка при 0, 21, 40° соответственно равны 0,98 · 10<sup>-2</sup>, 6,0 · 10<sup>-2</sup> и 51,8 · 10<sup>-2</sup> л · мол<sup>-1</sup> · сек<sup>-1</sup>. I в 1000 раз менее реакционноспособен, чем CH<sub>3</sub>I в р-ции щел. гидролиза. Следовательно, при щел. гидролизе I вместо промежуточного карбаниона образуется диформетиллен путем α-дегидроирования по аналогии с CHF<sub>2</sub>Br и CHF<sub>2</sub>Cl. Сообщение XIX см. РЖХим, 1961, 3Ж32. С. Иоффе

**5Ж272.** Фторсодержащие β-лактоны. Сообщение 1. β,β-Дитрифторметил-β-пропиолактон и его свойства. Кнузянц И. И., Чебурков Ю. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 4, 678—685.—Синтезирования

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>COO (I) р-цией (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (II) с кетоном (III), дегидратацией (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>COOH (IV) действием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или перегонкой (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>COBr (V). При пирролизе I выделяется CO<sub>2</sub> и образуется (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (VI). В отличие от β-изовалеролактона I только при длительном нагревании с водой гидратируется в IV, которая образуется также при размыкании цикла в I щелочью, а также конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl. Действием безвод. HBr на I получен V. Со спиртом I образует этиловый эфир IV (VII). С аминами или NH<sub>3</sub> I превращен в (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>CONRR' [VIIIa—d, где a R = R' = H, б R = R' = CH<sub>3</sub>; в R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; д R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]. При действии третичных аминов, а также Na или следов щелочи I превращается в полимер с т. размягч. 30—40°. Гидролиз полимера ведет к IV, а обработка конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или пирролиз приводит к (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C = CHCOOH (IX). Последняя получена с хорошим выходом также изомеризацией I действием конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или BF<sub>3</sub> · (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. При дегидратации IV моногидратом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется IX, по-видимому, через I, который не удается выделить. К 300 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при охлаждении добавляют 100 мл «гидрата II» с содержанием 67,5 г (II) см. РЖХим, 1956, № 4, 9725), р-р медленно нагревают до 110—120° и конденсируют выделяющийся II, выход 98%. В 50 мл эфира при —78° за 2 часа конденсируют одновременно 0,74 моля II и 1 моль III, медленно нагревают до ~20°, добавляют 10 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оставляют на 12 час., получают I (здесь и далее при описании в-в указаны выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C, для жидких в-в в <sup>n</sup><sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>), 96, 94,5—95, 775, 1,3240, 1,6561, 0,0678 моля IV и 0,118 моля P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нагревают до 150°, выход I 73%. Пирролизом I (340—352°) получают VI, выход 68%, т. кип. 13,0—13,4°, и IX, выход 15%. 9 ммоль I и 16 ммоль воды нагревают 3 час. при 100°, получают IV, 99, 88—89,5 (из CCl<sub>4</sub>). Из 1,31 г I и 12 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отгоняют IV, выход 96%. К 0,049 моля I прибавляют по каплям 35 мл 2 н. NaOH, подкисляют и экстрагируют эфиром IV, выход 85%, выход полимера 13%. 5,37 г VII и 5 мл безвод. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кипятят 1 час, выход IV 96%. Нагреванием 8 час. при 100° 0,051 моля I и 0,65 моля безвод. HBr получают V, 41, 43,5—43,8/21, 1,3775, 1,860. При стоянии на воздухе V количественно превращается в IV. Перегонкой V получен I. Из 1,5 ммоль V и 2,8 ммоль пиперидина (—78°) получен VIIIд, выход 70%. Выход VIIIд из I 92%, т. пл. 62—62,5° (из гептана). Из 0,051 моля I и 15 мл абс. спирта (кипение 6 час.) получен VII, 77, 157—158/756, 1,3432, —. Из 0,56 г VII и 4,5 мл конц. NH<sub>4</sub>OH получен VIIIa, выход 63%; выход VIIIa из 0,99 г I и 10 мл конц. NH<sub>4</sub>OH 98%, т. пл. 84—84,5° (из бал.). В р-ре 8,9 г I в 15 мл CH<sub>3</sub>CN пропускают (1 час, 0°) 6,1 г сухого (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, получают VIIIб, 8,59 г 63—63,5 (из гептана). Из I и водн. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH получен VIIIб, выход ~100%. Выход VIIIв из I

(англ.)—  
Chem. Soc.  
р-ре КОН  
I. C. СНF<sub>3</sub>  
5% СНF<sub>3</sub>  
при 0, 212  
и 518.  
акционно-  
Следова-  
куточном  
и а-дегид-  
F<sub>2</sub>Cl. Сооб-  
С. Иоффе  
бжение I.  
свойств.  
АН СССР  
тезирова-

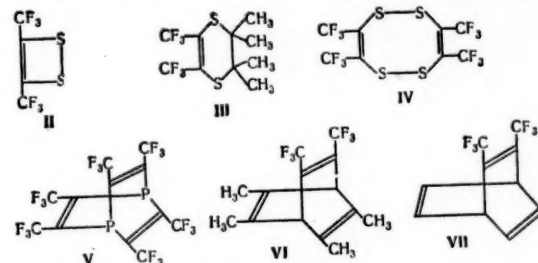
кетоном  
(IV) дей-  
COBr (V).  
ся (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
на I толь-  
ко титру-  
ется при  
действии  
образует  
I превра-  
де а R =  
H<sub>3</sub>; г R =  
этилен  
трехо-  
Ире-  
Гидролиз  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или  
I. Послед-  
изомери-  
(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O. При  
уется IX.  
выделят.  
добавляют  
и II (см.  
превают до  
II, выход  
денсируют  
ленно на-  
авляют на-  
вания в-в  
пл. в °C.  
75, 1,3240,  
ревают до  
получены  
ход 15%.  
час. при  
из 1,31 г I  
ход 96%.  
5 мл 2 н.  
IV, выход  
и безводн.  
ишем 8 час.  
НВГ по-  
стояны  
ся в IV.  
и 2,8 ммол.  
ход 70%.  
гептана).  
не 6 час).  
0,56 г VII  
63%; вы-  
8%; т. пл.  
H<sub>2</sub>CN при  
получают  
н. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Пв из I

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (–78°) 84%, т. пл. 47–47,5° (из CCl<sub>4</sub>). Из 5 ммоль I и 5,2 ммоль анилина получают VIII, 89, 100–100,5 (из CCl<sub>4</sub>). Из 3,12 г I и 2 мл безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отгоняют IX, 94, 158–158,5/762,4, т. пл. 28,5–29,5°; при использовании BF<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (кипение несколько часов) выход IX 82%, 1,65 г IV и 2 мл безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают 15 мин. при 100°, выход IX 91%. Из 13,32 г I и 0,01 г Na или следов (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (20°, 100 час.) получен полимер с мол. в. 1310. Нагреванием 10 мин. 1,32 г полимера с 2 мл безводн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отгонкой получают 1,14 г IX. Полимер растворяют в 10%-ном КОН, выход IV 73%. После обработки эфирного р-ра 8,2 г полимера водн. HCl, отгонки р-рителя и пролиза остатка при 180–180° получают 5,84 г IX. С. Иоффе

5Ж273. Спектрографический метод определения активных метиленовых групп и синтез некоторых стирольных и цианстиленовых производных. IX. Фторпроизводные фенилацетонитрила. Jerumanis S., Bruylants A. Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs et synthèse de quelques dérivés styryliques et cyanostilbéniques. IX. Les dérivés fluorés du nitrile phénylacétique. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 5-6, 312–322 (франц.). Синтезируются некоторые фторпроизводные C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CN)=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CN)=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CN)=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III), содержащие один или два атома F в фенильном ядре исходного C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CN (IV), конденсацией фторзамещ. IV с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (V), n-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (VI) или n-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII). Приведены для замещ. I атомы F и их положения, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °C: 3, 0, 97, 9; 4, 0, 97, 104,5; 2, 4, 1, 88, 90; 2, 1, 87, 52; 2, 6, 1, 59, 67. То же для замещ. II: 3, 0, 99, 144; 4, 0, 99, 180; 2, 5, 1, 87, 140; 2, 4, 1, 90, 144; 2, 4, 89, 104; 2, 6, 4, 60, 160. То же для замещ. III: 3, 0, 80, 104; 4, 0, 81, 135; 2, 4, 0, 85, 120; 2, 0, 87, 97; 2, 6, 0, 86, 133. Атом F, особенно в орто-положении, дезактивирует группировку –C(CN)=CH– у I. Это видно из ряда уменьшения кислотности фторзамещ. IV (приведены заместители): H > 3-F ≈ 4-F ≈ 2,5-F<sub>2</sub> ≈ 2,4-F<sub>2</sub> > 2-F > 2,6-F<sub>2</sub>, а также подтверждается УФ-спектрами. В спектрах наблюдается понижение гиперхромии (Δlog ε между нейтр. и цел. спир. р-рами) с введением F в IV. Приведены заместители у IV и Δlog ε: H, 0,64; 3-F, 0,42; 4-F, 0,27; 2,5-F<sub>2</sub>, 0,09; 2,4-F<sub>2</sub>, 0,08; 2-F, 0,04; 2,6-F<sub>2</sub>, 0. При конденсации замещ. IV с V и VI атомы F в пара- и мета-положениях повышают реакционную способность, а в орто-положении понижают. Замещ. IV получены из фтортолуолов хлорированием и последующим цианированием. 2-, 3- или 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> получены из 2-, 3 или 4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> диазотированием и действием HBF<sub>4</sub>. Дифтортолуолы получены по следующей схеме: Ar(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) → Ar(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>2</sub>) → Ar(NO<sub>2</sub>)N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> → Ar(NO<sub>2</sub>)F → Ar(NH<sub>2</sub>)F → Ar(N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>)F → ArF<sub>2</sub>. 2-NO<sub>2</sub>-4-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, выход 60%, т. пл. 77°; 2-NO<sub>2</sub>-4-FC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, выход 60%; 2-NH<sub>2</sub>-4-FC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, выход 85%; 2,4-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, выход 70%, т. кип. 117°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3764, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2766; 2-NH<sub>2</sub>-6-F-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, т. кип. 98°/18 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5243, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,359; 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, т. кип. 112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4528, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2266; 5-NO<sub>2</sub>-2-F-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, т. пл. 40°, т. кип. 98°/10 мм; 2,5-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, выход 5%, т. кип. 117°. Для полученных фтортолуолов при 70° с выходом ~85% фторзамещ. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl указаны атомы F и их положения, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>4</sub><sup>20</sup>: 2, 59/10, 1,5162, 1,2205; 3, 60/10, 1,5126, 1,2156; 4, 62/10, 1,5230, 1,2142; 2,4, 60/10, —, 1,3405; 2, 5, 77/23, —, —; 2, 6, 76/22, т. пл. 32°, —. То же для фторзамещ. IV: 2, 102/10, 1,5020, 1,1357; 3, 112/10, 1,5010, 1,1364; 4, 113/10, 1,5000, 1,1360; 2, 4, 98/10, 1,4816, 1,2450; 2, 6, 109/27, 1,4872, 1,2811. Приведены кривые УФ-спектров фторзамещ. IV. Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 14, 57071. С. Иоффе

5Ж274. Циклические системы дитиетена и бициклооктатриена из бис-(фторалкил)-ацетиленов. Крес-

пан С. G., McKusick В. С., Cairns Т. L. Dithietene and bicyclooctatriene ring systems from bis-(fluoroalkyl)-acetylenes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 6, 1515–1516 (англ.). Пропусканием CF<sub>3</sub>CC≡CCF<sub>3</sub> (I) через пары кипящей S получен бис-(трифторметил)-1,2-дитиетен (II) с выходом 80%, т. кип. 95–96°. Присоединением II к (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (20 час., 100°) получен дигидродитиетин (III) с выходом 47%, т. кип. 84°/4 мм, т. пл. 21–22°. Аналогичным путем II присоединяется к C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH=CH<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Следы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N превращают II в димер (IV) с т. пл. 111–112°. Нагреванием (5 час., 200°) красного P с I (2:1) в присутствии небольшого кол-ва J<sub>2</sub> получен гекса-(трифторметил)-1,4-дифосфабицикло-[2,2,2]-октатриен-2,5,7 (V) с выходом 45%, т. пл. 119–120° (из CH<sub>3</sub>COOH). При р-ции I с дуролом (1,3:1) (200°, 10 час.) образуется



2,3,5,6-тетраметил-7,8-бис-(трифторметил)-бицикло-[2,2,2]-октатриен-2,5,7 (VI) с выходом 41%, т. пл. 56–57° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). Нагреванием (12 час., 250°) I с избытком C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> получены 1,2-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, выход 8%, и 2,3,6,7-тетра-(трифторметил)-нафталин, выход 30%, т. пл. 173–174°. Последняя р-ция протекает, по-видимому, через промежуточный бициклооктатриен (VII). Строение полученных в-в подтверждено УФ-, ИК-спектрами и спектрами ядерного магнитного резонанса.

5Ж275. Циклопентадиеноножелезокарбонилы. Weiss E., Merényi R. G., Hübel W. Cyclopentadienone iron carbonyls. «Chemistry and Industry», 1960, № 15, 407–408 (англ.). Установлено строение двух в-в, образующихся наряду с CH<sub>2</sub>=CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и гидрохиноном (I) при р-ции C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> с Fe(CO)<sub>5</sub> в спирте (РЖХим, 1955, № 16, 34353). Одно из этих в-в, циклопентадиеноножелезотрикарбонил (II), получено р-цией C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> с Fe(CO)<sub>5</sub> под давлением в петр. эфире при C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, т. пл. 114–115° (разл.). Взаимодействием II и I получен второй продукт, II + NOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ON + II (III), т. пл. 126–127° (разл.). ИК-спектр II подобен ИК-спектрам ариллазамещ. II. Получен II·H<sub>2</sub>, т. пл. 163–165° (разл.). III разлагается к-тами на II и I. При окислении II образуется димер циклопентадиеноножелезодикарбонил (IV), который дает с CO под давлением II, а при нагревании с P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> образует аддукт с т. разл. 176–177°; последнее в-во идентично полученному из II и P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Приведены параметры элементарной кристаллич. ячейки IV. IV присоединяет I, давая аддукт с т. разл. 140°, аналогичный аддукту с тропонжелезотрикарбонил (РЖХим, 1957, № 20, 65984).

Н. Несмеянов  
5Ж276. Получение диферроцилла по реакции Ульянова. Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 5, 1093–1094. Нагреванием йодферроцена (I) (РЖХим, 1956, № 4, 9867) с гаттермановской Si получен диферроцилл (II) с выходом 80%. При нагревании I с Si и CH<sub>3</sub>OH образуется только ферроцен (III). 0,58 г I нагрели до 100°, добавили 0,4 г Si, затем подняли т-ру бани до 150°, через 15 мин. продукты р-ции экстрагировали петр. эфиром, после хроматографирования на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили 0,01 г III и 0,26 г II, т. пл. 228–230° (разл.). 0,2 г I,



0,1 г Cu и 4 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  нагрели 12 час. при  $120^\circ$ , вылили в воду, в осадке III, т. пл.  $172-173^\circ$  (из сп.).

Н. Несмеянов

**5Ж277.** Амиды ферроценмонокарбоновых кислот. Удобный метод получения ферроценмонокарбоновой кислоты и гетероаннуляриных замещенных производных. Little William F., Eisenthal Robert. Amides of ferrocenemonocarboxylic acid. A convenient method for preparing ferrocenemonocarboxylic acid and heteroannular substituted derivatives. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1577—1580 (англ.).—Р-цией Фриделя—Крафца из ферроцена (I) и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$  (II) или  $\text{H}_2\text{NCOCl}$  получили амиды  $\text{R}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{R}'$  (IIIа—в), где а R = H, R' =  $-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; б R = R' =  $-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; в R = H, R' =  $-\text{CONH}_2$ . Ацилированием по Фриделю—Крафцу из IIIа и IIIв получены III [R =  $\text{COCH}_3$  (IIIг); R =  $-\text{COC}_6\text{H}_5$  (IIIд)]. Из IIIв получен III (R =  $\text{COCH}_3$ ) (IIIе). Подтверждено, что спектры моно- и гетероаннуляриных диамеэц. производных ферроцена различаются только отсутствием в спектрах двух пиков при 9 м и 10 м (см. РЖХим, 1959, № 5, 14312). 0,1 моля I в 100 мл дихлорэтана добавили к смеси 0,1 моля  $\text{AlCl}_3$  и 0,1 моля II в 200 мл дихлорэтана в атмосфере  $\text{N}_2$ , кипятили 14 час., смесь обработали водой, продукт р-ции очистили хроматографически на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выход IIIа 63,8%, т. пл.  $184-186^\circ$  (из петр. эф.). Кипячением неочищ. IIIа в 20%-ном спирт. KOH 18 час. получили  $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOH}$  с выходом 71,5% (в расчете на I), т. разл.  $210^\circ$  (из бал.-петр. эф.). В тех же условиях с увеличением кол-ва  $\text{AlCl}_3$  и II вдвое выделили IIIб с выходом 8,3%, т. пл.  $250^\circ$  (разл.; из хлф.-сп.). К 30 ммольам  $\text{AlCl}_3$  и 15 ммольам IIIа в 100 мл дихлорэтана при  $-30^\circ$  ( $\text{N}_2$ ) добавили р-р 15 ммоль  $\text{CH}_3\text{COCl}$  в 100 мл дихлорэтана, через 1 час при  $-30^\circ$  и 30 мин. при  $0^\circ$  после обычной обработки выход IIIг 74%, т. пл.  $140-141^\circ$  (из петр. эф.). IIIг омылили 10%-ным спирт. KOH, выход  $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOH}$  86,4%, т. пл.  $155-157^\circ$  (из бал.). Аналогично IIIг получили IIIд (выдержка при  $0^\circ$  4,5 часа), выход 71,5%, т. пл.  $136-136,5^\circ$  (из ацетона). Омылением IIIд получили  $\text{C}_5\text{H}_4\text{COC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COOH}$  с выходом 74%, т. пл.  $125-126^\circ$  (из бал.).  $\text{H}_2\text{NCOCl}$ , полученный пиролизом 6,5 г циануровой к-ты в токе HCl-газа, ввели в суспензию 10 г  $\text{AlCl}_3$  в 150 мл дихлорэтана при  $0^\circ$  с одновременным добавлением за 20 мин. р-ра 9,3 г I в 200 мл дихлорэтана, через 16 час. смесь обработали обычным способом и получили IIIв с выходом 70,5%, т. пл.  $168-171^\circ$ . IIIе получили аналогично IIIг с выходом 61%, т. пл.  $151-152^\circ$  (из бал.). Приведены данные ИК-спектров полученных в-в.

Н. Несмеянов

**5Ж278.** Синтез и некоторые свойства метилата никеля. Nehmé M., Teichner S. J. Méthylate de nickel, préparation et quelques propriétés. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 4, 659—661 (франц.).— $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Ni}$  (I) получен р-цией 20 г безводн.  $\text{NiCl}_2$  в 500 мл безводн.  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 500 мл р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего 100%-ный избыток  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ( $\sim 5^\circ$ , затем кипятят 5 час., атмосфера сухого  $\text{N}_2$ ). Выпавший осадок обрабатывают в аппарате Сокслета,  $\text{CH}_3\text{OH}$  для извлечения  $\text{NaCl}$ . I — коричневый порошок на воздухе легко гидролизует и окисляется. При окислении образуются форматы или же происходит самовозгорание с образованием нерастворимого черного порошка. С  $\text{CS}_2$  I образует метилсантогенат Ni. Е. Караулова

**5Ж279.** Органические соединения палладия. Calvin G., Coates G. E. Organopalladium compounds. «J. Chem. Soc.», 1960, May, 2008—2016 (англ.).—Синтезированы  $\text{A}_2\text{PdRX}$  (I) и  $\text{A}_2\text{PdR}_2$  (II), где А — третичный фосфин или арсин; X = Br, J, SCN; R =  $\text{CH}_3$ , арил или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ . Приведены для I при А =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  и R =  $\text{CH}_3$  значения X и т. пл. в  $^\circ\text{C}$  (разл.) (здесь и далее в скобках приведены значения дипольного момента в дебаях): Br (Ia), 73—74 (4,0); SCN (Iб), 86—87; CN (Iв), 78 (4,75). Для транс-I при А =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

и X = Br приведены R и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Iг), 80 (разл.);  $\text{C}_6\text{H}_4$  (Iе), 145—146,5. Для II приведены А, R, т. пл. в  $^\circ\text{C}$ :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$  (IIа), 47—49 (4,68);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ ,  $\text{CH}_3$  (IIб), 49 (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$  (IIв), 197—198 (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$  (IIг), 155 (разл.); транс- $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  (IIд), 95 (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $n\text{-(CH}_2)_3\text{NC}_6\text{H}_4$  (IIе), 99—100 (разл.); транс- $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$  (IIж), 162—164 (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$  (IIз), 123—125 (разл.). Синтезированы  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  (III), т. пл. 51—53;  $(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  (IV), т. пл. 75° (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  (V), т. пл. 166—168° (разл.);  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  (VI), т. пл. 166—168° (разл.);  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  (VII), т. пл. 105° (разл.);  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{As}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PPd}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]$  (VIII), т. пл. 98—100°, неустойчивый (циклооктадиен-1,5)- $\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  (IX);  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(n\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (X), т. пл. 74—75° (разл.);  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(n\text{-(CH}_2)_3\text{NC}_6\text{H}_4)_2$  (XI), т. пл. 140° (разл.). I и II получены р-цией  $\text{A}_2\text{PdX}_2 + \text{RMgX}$  или  $\text{RLi}$ . Дипольные моменты показывают, что все I и II с R = арил имеют транс-строение. IIб имеет cis-структуру, а IIа существует в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в виде смеси изомеров. II (R =  $\text{CH}_3$ ) при действии спирт. р-ра HCl или HBr переходят в диалогениды. IIа реагирует со спиртом при  $< 20^\circ$  с выделением 1 моля  $\text{CH}_4$ , но без выделения Pd. II (R =  $\text{CH}_3$ ) возгораются без разложения в вакууме при  $40-50^\circ$ , разлагаются при нагревании несколько часов при  $100^\circ$  в трубке. К 0,02 моля  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdBr}_2$  (XII) в 0,2 л эфира при  $-65^\circ$  добавляли за 30 мин. 0,045 моля  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  в 40 мл эфира, перемешивают 15 мин. и за 30 мин. доводят до  $-20^\circ$ , гидролизуют 100 мл воды при  $0^\circ$ , выход Ia 78%. Ib получают из 0,4 г Ia в 5 мл спирта и 0,069 г KCN. Из 1 г Ia в 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и избытка KCN (16 час.,  $-20^\circ$ ) получен Iv. К 0,02 моля XII в 0,2 л эфира со следами  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  при  $-60^\circ$  добавляют за 15 мин. 0,045 моля  $\text{CH}_3\text{Li}$  в 38 мл эфира, перемешивают 15 мин. при  $-20^\circ$  и гидролизуют водой при  $0^\circ$ , выход IIа 90%. При термич. разложении IIа ( $100^\circ$ , 16 час.) образуется газ, содержащий 92%  $\text{C}_2\text{H}_6$  и 8%  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Из 0,58 г IIа в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и 2,12 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  получен  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  (XIII), т. пл.  $141^\circ$ . Из 0,5 г IIа в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 1,98 моля  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$  в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  получен IIз. Из 0,02 моля  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$  в 200 мл эфира ( $-50^\circ$ ) и 0,044 моля  $\text{CH}_3\text{Li}$  в 75 мл эфира получают IIв, разлагаются при  $35-40^\circ$  в присутствии р-рителей, кристаллизуется при  $-78^\circ$  из тетрагидрофурана. Из 10 г дибромдипалладия в 0,2 л эфира при  $-60^\circ$  и 3 молей  $\text{CH}_3\text{Li}$  получают IIг, оранжевые иглы, выход 57%. Из 12 г  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SCH}_3)_2\text{PdCl}_2$  в 175 мл эфира и 3 молей  $\text{CH}_3\text{Li}$  получают IV. Аналогичным путем получен неочищ. V. Из 8,1 г  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{PdCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{Li}$  получено 6,7 г VI. Из  $\text{C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2\text{PdBr}_2$  и  $\text{CH}_3\text{Li}$  получен VII, хранится без изменения 3 недели при  $-20^\circ$ . Из 10,7 г  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PdBr}_2$  и  $\text{CH}_3\text{Li}$  получен VIII с выходом 64%. Действием  $\text{CH}_3\text{Li}$  на 16,2 г  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PPd}(\text{Cl})(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  в 175 мл эфира и 3 молей  $\text{CH}_3\text{Li}$  получают III с выходом 84%. Из 8,5 г циклооктадиен-1,5-палладийдихлорида в 150 мл эфира при  $-40^\circ$  и 2,2 моля  $\text{CH}_3\text{Li}$  получают IX, хранится при  $-78^\circ$ . Из  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{PdBr}_2$  и  $\text{CH}_3\text{Li}$  получают IIб. К 10 г XII в 0,2 л эфира при  $-60^\circ$  добавляют 1,1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в 75 мл эфира, перемешивают 30 мин. при  $-20^\circ$ , охлаждают до  $0^\circ$ , гидролизуют и выделяют Iв. К 7,04 г  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$  (XIII) в 0,2 л эфира при  $-75^\circ$  за 34 мин. добавляют 2 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ , перемешивают 40 мин., гидролизуют и выделяют IIд с выходом 55%. Из 10 г XII в 175 мл эфира при  $-50^\circ$  и 2,2 моля метилмагнийбромида получают Id, выход 19%. Из XII и  $n\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$  выделен Iе. Последний р-цией с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  превращается с выходом 85% в X. Из 12,4 г XIII и 2,1 моля  $n\text{-(CH}_2)_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}$  в эфире при  $-65^\circ$  получен IIе с выходом 80%. Из 12 г IIе и избытка  $\text{CH}_3\text{J}$  в эфире р-ре через 4 часа выделен XI. Из XII и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$

в 41 мл воды, 63,6 г Zn-пыли и 2 г норита, прибавляю

1 мл 85%-ного  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , из фильтрата извлекают горячим спиртом 4-аминобензил- $N^{15}$  (VI), спирт. р-р выливают в 2 л воды, оставляют стоять 12 час., выход VI 90%, т. пл. 53—54°. Кипятят 15 мин. р-р 0,027 моля VI в 60 мл  $C_6H_6$  и 5 мл  $(CH_3CO)_2O$ , выход I 91%, т. пл. 171°, 97 ат. %  $N^{15}$ . К р-ру 0,025 моля 2-ацетоксифлуорена в 0,375 моля лед.  $CH_3COOH$  прибавляют при 50° охладж. р-р 0,025 моля 100%-ной  $HN^{15}O_3$  (97 ат. %  $N^{15}$ ) в 0,125 моля  $(CH_3CO)_2O$  (т-ра  $\leq 75^\circ$ ), нагревают 5 мин. при 70—75°, оставляют на 12 час., выход 2-нитро-7-ацетоксифлуорена- $N^{15}$  (VII) 80,6%, т. пл. 192—193°. К кипящему р-ру 0,02 моля VII в 1 л спирта прибавляют 1 час 0,22 моля  $SnCl_2$  в 350 мл конц. HCl, упаривают до  $\frac{1}{2}$  объема, разбавляют конц. HCl до  $\frac{1}{2}$  первоначального объема, оставляют на 12 час., осадок растворяют в 200 мл горячей воды, содержащей несколько капель р-ра  $SnCl_2$  в HCl, к фильтрату прибавляют  $CH_3COOK$  до pH 5—6 и 40 мл  $(CH_3CO)_2O$ , оставляют на 12 час., выход III 48%, т. пл. 229—231°, 97 ат. %  $N^{15}$ .

Т. Шаткина

**5Ж286. Эксперименты в органической химии.** Brewster Ray Q., Vanderwerf Calvin A., McEwen William E. *Unitized experiments in organic chemistry*. Princeton, N. J.—London, D. Van Nostrand Co., 1960, XIV, 200 pp., ill., 41sh. 6d. (англ.).

**5Ж287. Методы органической химии. Том 1. Общий лабораторный практикум. Часть I.** Aehnelt W. R. et al. *Methoden der organischen Chemie*. (Houben-Weyl.) Bd. 1. *Allgemeine Laboratoriumspraxis. Teil 1*. Stuttgart, Thieme, 1958, XLII, 1048 S., ill. 198.—DM. (нем.).

**5Ж288. Успехи органической химии. Методы и результаты исследования.** Том II. Eds Raphael Ralph A., Taylor Edward C., Wynberg Hans. *Advances in organic chemistry. Methods and results*. Vol. II. New York—London, Interscience, 1960, VII, 504 pp., ill.

**5Ж289. Синтез и исследование полиметиновых красителей, производных бензотиазола, с неопредельными заместителями в гетероциклических остатках.** Альперович М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. кинофотоин-т, М., 1960

**5Ж290. Исследование высокотемпературного взаимодействия кремний—гидридов с органическими хлоридами.** Ли Гуан-лиан, Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1960

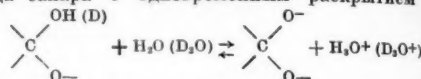
См. также разделы *Промышленный органический синтез. Промышленный синтез красителей. Лекарственные вещества и рефераты: Соединения алифатич.* 5М279, 5Н355, 5Н359, 5Н385, 5П612; ароматич. 5М219, 5М334, 5Н384, 5Н390, 5Н394, 5С490; гетероцикл. 5Ж82, 5С487; элементоорганич. 2М320, 5М321.

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы Л. А. Аксанова, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, И. С. Лишанский, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов

**5Ж291. Относительные константы кислотной диссоциации глюкозы и 2,3,4,6-тетраметилглюкозы в  $H_2O$  и  $D_2O$ . Механизм мутаротации.** Pocker Y. The relative acid dissociation constants of glucose and 2,3,4,6-tetra-O-methyl-glucose in  $H_2O$  and  $D_2O$ . The mechanism of mutarotation. «*Chemistry and Industry*», 1960, № 30, 968—969 (англ.).—Найдено (РЖХим, 1959, № 23, 81502) отношение констант кислотной диссоциации  $C_{(1)}$ -гидроксила глюкозы (I) и 2,3,4,6-тетраметилглюкозы (II) в воде и  $D_2O$ , равное 4,5 и 4,1 соответственно. Это объясняется быстрым установлением равновесного перехода  $H^+(D^+)$ -иона между OH-группой сахара и водой или  $D_2O$  (см. схему). Этот переход принимается в качестве

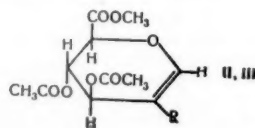
стадии, предшествующей равновесию при мутаротации с водой или  $D_2O$ , действующими как основания в обобщенном смысле. Следующей стадией в этом процессе является переход  $H^+(D^+)$  от  $H_3O^+(D_3O^+)$  к кислороду кольца сахара с одновременным раскрытием этого



кольца. Учитывая, что скорости этого превращения в воде и  $D_2O$  характеризуются отношением  $k_{D_2O}/k_{H_2O}$ :  $k_{D_2O}/k_{H_2O} = \sim 0,85$ , отношение констант скоростей мутаротации I и II в воде и  $D_2O$  должно составлять 4,5 · 0,85 и 4,1 · 0,85, что согласуется с экспериментально найденными величинами (Hamill, La Mer., J. Chem. Phys., 1936, 4, 144; РЖХим, 1958, № 14, 45096). Отмечается, что те же данные могут быть получены, если принимать воду в качестве к-ты в обобщенном смысле, однако вышеописанный механизм признается предпочтительным. Установлено сильное каталитич. ускорение мутаротации под влиянием перекиси тетра-*n*-бутиламмония (III) в пиридине: III является также мощным катализатором мутаротации II в бензоле и здесь является вероятным ступенчатый механизм с участием ионной пары. В случае полифункциональных катализаторов ступенчатый процесс может превращаться в практически синхронный.

**5Ж292. 1-ацетил-D-фруктоза.** Kuhn Richard, Krüger Gerd, Seeliger Annemarie. 1-Acetyl-D-fructose. «*Chem. Ber.*», 1960, 93, № 6, 1447 (нем.).—При дезаминировании 1-амино-1-дезоксид-Д-фруктозы (I) в  $CH_3COOH$  получают 1-ацетил-D-фруктозу (II). К р-ру 10 г ацетата I в 100 г лед.  $CH_3COOH$  при 70—80° прибавляют по частям 17 мл *изо*- $C_6H_{11}ONO$  в 50 мл лед.  $CH_3COOH$ , смесь упаривают в вакууме и хроматографируют на целлюлозе в системе *n*- $C_4H_9OH$ - $CH_2COOH$ -вода (4:1:1), получают II, выход 25%, т. пл. 123—133° (из  $CH_3OH$ -эф.),  $[\alpha]_D^{20} -67,7^\circ$  (с 1,92; вода),  $[\alpha]_D^{20} -82 \rightarrow -11^\circ$  [20 час.; с 1,0;  $(CH_3)_2NCHO$ ],  $-74,5 \rightarrow -37,7^\circ$  (18 час.;  $CH_3OH$ ),  $R_f$  0,44 (*n*- $C_4H_9OH$ - $CH_2COOH$ -вода, 4:1:1).

**5Ж293. Образование А 1:2-гликозеена при попытках синтеза глюкуроноида.** Anderson F. B., Leaback D. H. Formation of a 1,2-glycoseen in attempted glucuronide synthesis. «*Chemistry and Industry*», 1960, № 30, 967—968 (англ.).—При попытках синтеза глюкуроноидов некоторых фенолов конденсацией метил-(триацетил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилид)-уроната (I), т. пл. 119—120°,  $[\alpha]_D^{20} +236^\circ$  (с 0,5; хлф.), с фенолами в водн. щел. ацетоне получен 1:2-гликозеен (II  $R = OCOCH_3$ ), выход  $\sim 50\%$ , т. пл. 76°,  $[\alpha]_D^{20} -54^\circ$  (с 0,5; хлф.), восстанавливает реактив Бенедикта, дает красно-бурое окрашивание со щелочью, не имеет полосы OH-группы в ИК-спектре, не ацетируется ( $CH_3CO$ ) в  $C_6H_5N$  (что исключает структуру 2,3,4-триацетилметил-D-глюкоуроната), дает зеленое окрашивание с реактивом Динса, поглощает 1 моль  $Br_2$ , идентичен с полученным другим методом II. Возможность



того, что II является гликолем, исключается синтезом из I или его Br-аналога в-ва (III  $R = H$ ), выход  $\sim 55\%$ , т. пл. 78°,  $[\alpha]_D^{20} -79^\circ$  (с 0,6; хлф.), с реагентом Динса дает голубой р-р.

**5Ж294. Обратное получение альдоз из их формазанов.** Mester László. Wiedergewinnung der Aldosen aus ihren Formazanen. «*Chem. Ber.*», 1960, 93, № 7,

1684—1686  
переход ал  
выделения  
10 г дифен  
насыщают  
ривают в в  
дукт проми  
перекроста  
от 70% ф  
т. пл. 174°  
супендиру  
перемешив  
более 2 час  
нают горяч  
уделяют 0  
фильтруют,  
дигидрата  
восстановл  
оптанный  
мазаны саз  
5Ж295.  
Lee J. B.,  
disoxysugar  
(англ.).—П  
D-глюкозу  
привозине  
ходом 40%  
окси-D-глю  
1,2,4,5,6-ге  
45%, т. пл.  
водит в 2,4  
раацетил-3  
гидролизе  
фигирован  
точно из 1  
нают йодп  
ИК-спектра  
5Ж296.  
с галлоиди  
ков Н. К.  
АН СССР»,  
галлоидных  
23792) с  
(I) сопро  
группы с  
6-бром-(II)  
водит к D-  
молет III л  
D. M., J. Ch  
III образу  
K 9,3 с (0,0  
на  $Br_2$  или  
0,03 моля  
вез 48 час  
р-р упарив  
100 мл 50%  
нейтрализ  
менную см  
на  
- $C_6H_5OH$ -  
выход II 6  
тех же у  
остаток  
ис.  $CH_3OH$   
по наплям  
от, нейтри  
в часа с 5  
мощ.  $H_2SO_4$   
туме, ост  
ушают II  
из водн. с  
5Ж297.  
сирех 2



аротации  
в обоб-  
процессе  
ислоруду  
ем этого

0+)

щения в  
H<sub>2</sub>O+

ей мута-  
4,5-0,85  
о иден-  
Phu.  
мечается,  
и прини-  
ле, одна-  
редпочти  
скорение

и-бутил-  
же мощ-  
и здесь  
участием  
катали-  
ката в

Векслер  
Schard  
1-Acetyl-  
(нем.)—  
руктозы  
зу (II),  
и 70—80

в 50 мл  
хромато-  
H + CH<sub>3</sub>

%, т. пл.  
2; вода),  
—74,5—

H + CH<sub>3</sub>  
(мгтрев  
и пони-  
F. В.

seen in  
г опытах  
онденса-  
(ид)-уро-  
5; хлф.),  
2-глице-  
8°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>

недита,  
е имеет  
ируется

3,4-три-  
рашива-  
идентич-  
ность

интезом  
~55%,  
е Дина  
тенкова  
ормаза-  
Aldosen  
№ 7,

1684—1686 (нем.).—Описан препаративный метод регенерации альдоз из их формазанов, используемых для выделения и идентификации сахаров. Горячий р-р 10 г дифенилформазана D-галактозы в 1 л абс. спирта насыщают H<sub>2</sub>S и оставляют на 2—3 дня (~20°) выпаривают в вакууме в атмосфере CO<sub>2</sub> при t-ре < 60°, продукт промывают охлажд. абс. спиртом (3 × 50 мл), перекристаллизовывают из 250 мл абс. спирта, получают 70% фенилгидразид D-тиогалактоновой к-ты с т. пл. 174° (размягчается при 170°). 3,02 г последнего суспендируют в р-ре 7,5 г CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O в 60 мл воды и перемешивают (~20°) 1 час, нагревают на водяной бане 2 часа, кипятят 0,5 часа, осадок отделяют, извлекают горячей водой, р-р насыщают H<sub>2</sub>S, отделяют CuS, удаляют H<sub>2</sub>S током воздуха, обрабатывают BaO, фильтруют, р-р выпаривают в вакууме, получают 77,6% дигидрата D-галактоновой к-ты. Ее лактонизируют и восстанавливают NaHg до D-галактозы, выход 82,4%. Описанный метод может быть перенесен на озонформазаны сахаров.

В. Векслер

**5Ж295. Новый синтез некоторых дезоксисахаров.** Lee J. B., El S. A. M. A novel synthesis of some deoxy sugars. «Chemistry and Industry», 1960, № 26, 839 (англ.).—При действии на 1:2,5:6-диизопропилиден-Д-глюкозу (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · P · CH<sub>3</sub>I в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с последующим гидролизом йодпроизводного над Pt (из PtO<sub>2</sub>) с выходом 40% получена 1:2,5:6-диизопропилиден-3-дезоксид-Д-глюкоза (I). При ацетилизации I получают 1,2,4,5,6-гексаацетил-3-дезоксид-Д-глюкозу (II), выход 48%, т. пл. 40°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +5° (с 4,29; хлф.), которую переводят в 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) 2,4,5,6-тетраацетил-3-дезоксид-Д-глюкозы, т. пл. 123—124°. При гидролизе I получают 3-дезоксид-Д-глюкозу и неидентифицируемый сахар; ДНФГ, т. пл. 198—200°. Аналогично из 1:2,3:4-диизопропилиден-Д-галактозы получают йодпроизводное, выход 17%. Приведены данные ИК-спектра II.

Б. Дмитриев

**5Ж296. Взаимодействие диизопропилиденглюкозы с галлоидными комплексами трифенилфосфита.** Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Усов А. И. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 5, 1094—1097.—Взаимодействие галлоидных комплексов (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · P (РЖХим, 1955, № 12, 2392) с 1:2,5:6-диизопропилиден-Д-глюкофуранозой (I) сопровождается миграцией изопропилиденной группы с образованием 6-галоид-6-дезоксид-Д-глюкозы 6-бром- (IIa); 6-йод- (IIб), гидролизование которой приводит к D-хинозозе (III). При окислении NaJO<sub>4</sub> на бумаге III дает ацетальдегид (Edward J. T., Waldron D. M., J. Chem. Soc., 1952, 3631); при распадае по Руффу III образует сахар, отличный от 2-дезоксид-Д-рибозы. К 9,3 г (0,03 моля) (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · P прибавляют р-р 0,015 моля Br<sub>2</sub> или J<sub>2</sub> в 25 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, а затем — р-р 7,8 г (0,03 моля) I в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, встряхивают до растворения, через 48 час. промывают 2 н. NaOH, водой, бензольным р-р упаривают в вакууме, остаток кипятят 4 часа с 100 мл 50%-ного CH<sub>3</sub>OH, содержащего 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нейтрализуют Ba(OH)<sub>2</sub> и упаривают в вакууме. Полученную смесь сахаров разделяют хроматографированием на целлюлозе с помощью системы р-рителей C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH + H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>COOH, 4:2:1, выход IIa 16,5%, выход IIб 21%; α-тетраацетил-IIб, т. пл. 177,5—178°. В тех же условиях проводят р-цию с 2,6 г (0,01 моля) I, остаток после упаривания C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> растворяют в 30 мл абс. CH<sub>3</sub>OH и гидролизуют над скелетным Ni, добавляя по каплям р-р 0,6 г КОН в CH<sub>3</sub>OH. Затем р-р фильтруют, нейтрализуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают, остаток кипятят 4 часа с 50 мл 50%-ного CH<sub>3</sub>OH, содержащего 0,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нейтрализуют Ba(OH)<sub>2</sub>, упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на целлюлозе, получают III, выход 8%; фенилозазон, т. пл. 175—176° (из водн. сп.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —75,5° (с 2; сп.-пиридин, 3:2).

А. Усов

**5Ж297. Дезоксисахара. Сообщение 34. Разделение четырех 2-дезоксальдогоксов с помощью хроматогра-**

фии на бумаге. Kowalewski Z., Schindler O., Reichstein T. Papierchromatographische Differenzierung der vier 2-Desoxy-aldohehexosen. Desoxyzucker, 34. Mitt. «Helv. chim. acta», 1960, 43, № 5, 1214—1217 (нем.).—Четыре возможных пары изомеров 2-дезоксальдогоксов легко могут быть разделены хроматографированием на бумаге в системах: n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + H<sub>2</sub>O (35%) и n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (1:1) + боратный буфер (50%). Приведены хроматограммы. К р-ру 10 мг 4:6-бензилиден-2-дезоксиметил-α-D-гулозида в 1 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют 2 мл 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и нагревают 30 мин. при 70°, упаривают CH<sub>3</sub>OH в вакууме, водн. р-р нагревают 30 мин. при 60°, нейтрализуют BaCO<sub>3</sub>, фильтруют и упаривают в вакууме, получают 5,2 мг сырой 2-дезоксид-Д-гулозы. Сообщение 33 см. РЖХим, 1960, № 20, 81205.

Б. Дмитриев

**5Ж298. 4- и 5-дезоксиглюкозы.** Hedgley E. J., Mérés O., Overend W. G., Rennie R. 4- and 5-deoxy-glucose. «Chemistry and Industry», 1960, № 20, 938—939 (англ.).—Синтезированы 4- и 5-дезоксиглюкозы (I и II), представляющие интерес как в-ва, не способные существовать соответственно в фуранозной и пиранозной форме. Расщепление эпиксидов с образованием 5-дезоксипроизводных件 необходимо, происходит только в присутствии тщательно деионизированного скелетного Ni. Р-р 3:4-ангидро-α-D-метил-галактозида в CH<sub>3</sub>OH обрабатывают Ni (100 ат H<sub>2</sub>, 90°, 16 час.), продукт действием C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO + ZnCl<sub>2</sub> превращают частично в 4:6-бензилиден-3-дезоксид-α-D-метилгулозид, выход 36%, т. пл. 163—164°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +93,8° (с 1,07; хлф.), а из водн. фазы выделяют 4-дезоксид-α-D-метилглюкозид (III), выход 38%, т. пл. 90°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +168,2° (с 0,86; CH<sub>3</sub>OH), который поглощает ~1 моль NaJO<sub>4</sub> за 3 часа, дает ацетат, т. пл. 74°. III при гидролизе с амберлитом IR-120(H+) (90°, 6 час.) в водн. р-ре дает I, выход колич., т. пл. 131—132° (из этилацетата), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +44° (3 мин.) +60,3° (постоянное через 3,5 часа; с 2,4; вода). Из 5:6-ангидро-1:2-изопропилиден-α-D-глюкофуранозы получают (100°, 8 час., 110 ат H<sub>2</sub>) продукт, разделяемый фракционной перегонкой или, лучше, газовой хроматографией (колонок с «Embacel» с нанесенным на нем полипропиленадипатом (1:4), 212°, несущий газ N<sub>2</sub>, скорость течения 20 мл/мин.) на 6-дезоксид-1:2-изопропилиден-α-D-глюкофуранозу, выход 67%. т. кип. 107—108°/0,08 мм, т. пл. 85—86°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —28,4° (с 1; хлф.), и 5-дезоксид-1:2-изопропилиден-α-D-глюкофуранозу (IV), выход 33%, т. кип. 127—128°/0,08 мм, т. пл. 89—90°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —10° (с 0,2; хлф.). Метод разделения, вероятно, может быть применен к другим изопропилиденглюкозам и -пентозам. Гидролиз IV с амберлитом (кипение водн. р-ра 3 часа) приводит к II, т. пл. 144—145°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +91,4° (3 мин.) → +55° (пост.; с 1,37; вода); фенилозазон, т. пл. 156—159°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —40,7° (с 0,9; CH<sub>3</sub>OH).

В. Зеленкова

**5Ж299. Реакции некоторых производных 1-тиоальдоз с Ag-солями карбоновых кислот. Синтез 1-мезитоил-α-D-глюкопиранозы.** Pedersen Christian, Fletcher Hewitt G., Jr. The reaction of certain 1-thioaldose derivatives with the silver salts of carboxylic acids. Synthesis of 1-O-mesitoyl-α-D-glucopyranose. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3215—3217 (англ.).—Исследованы возможности синтеза 1-ацилальдоз с cis-положением ацильной группы по отношению к гидроксильной группе при C(2). Такие соединения в отличие от транс-1-ацилальдоз обычно неустойчивы — превращаются в 2-ацидальдозы (см. РЖХим, 1957, № 11, 37737). При обработке диэтилдитиоацетата-Д-глюкозы Ag-бензоатом в кипящем ацетонитриле с последующим ацетилированием получают 1,3,4,6-тетраацетил-2-бензоил-α-D-глюкопиранозу (α-I), т. пл. 185—186°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +49,9° (с 0,55; хлф.). Этил-1-тио-β-D-глюкопиранозид (II) при такой же обработке образует α-I и 2,3,4,6-тетраацетил-1-бензоил-β-D-глюкопиранозу, т. пл. 144—145°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +49,2° (с 0,39; хлф.).

Получение *чис*-1-ацетилглюкопиранозы удалось путем обработки II Ag-солью мезитиной к-ты (создаются стерич. затруднения миграции  $C_{(1)} \rightarrow C_{(2)}$ ). Выделены кристаллич. 1-мезитоил- $\alpha$ -D-глюкопираноза ( $\alpha$ -III), т. пл. 164–166°,  $[\alpha]^{20}_D + 102^\circ$  (с 0,18; вода),  $[\alpha]^{20}_D + 102^\circ$  (с 0,48; хлф.), а после ацетилирования маточного р-ра также 2,3,4,6-тетраацетил-1-мезитоил- $\beta$ -D-глюкопираноза ( $\beta$ -IV).  $\beta$ -IV и  $\alpha$ -IV уже ранее синтезированы другим путем (см. РЖХим, 1956, № 21, 68433). Идентичность  $\alpha$ -III доказана путем ацетилирования (получается  $\alpha$ -IV), а также получением при обработке  $NH_3 + CH_3OH$  уже ранее синтезированной 2-мезитоил- $\beta$ -D-глюкопиранозы.

**5Ж300. Производные D-глюкозамина. IV. Аномеры 1,3,4,6-тетрабензоил-N-карбобензоксид-глюкозамина.** Weidmann Hans, Zimmermann Howard K, Jr. Derivate des D-Glucosamins. IV. Die Anomeren des 1,3,4,6-Tetrabenzoyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamins. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 633, № 1-3, 198–202 (нем.).—Аномеры 1,3,4,6-тетрабензоил-N-карбобензоксид-глюкозамина ( $\alpha$ - и  $\beta$ -I) получены в индивидуальном виде. Для синтеза  $\alpha$ -I 1 г бромгидрата 1,3,4,6-тетрабензоил- $\alpha$ -D-глюкозамина ( $\alpha$ -II) встряхивали 1 час с 1 мл карбобензоксидхлорида (III) в смеси 20 мл  $CHCl_3$  и 20 мл насыщ. р-ра  $NaHCO_3$ , выход 71%. Для синтеза  $\beta$ -I получен 1- $\alpha$ -бром-3,4,6-трибензоил-N-карбобензоксид-глюкозамин (IV): к охлажд. р-ру 2 г бромгидрата 1- $\alpha$ -бром-3,4,6-трибензоил-D-глюкозамина (V) и 2 г III в 20 мл  $CHCl_3$  прибавили 20 мл насыщ. при 0° р-ра  $NaHCO_3$ , встряхивали при 0° 1 час, отделяли органич. фазу, сушили, выпаривали р-ритель, остаток растворяли в эфире, обесцвечивали углем, прибавляли циклогексан или гептан, при сильном охлаждении медленно кристаллизуется 70% IV, т. пл. 85–88°, пригодного для дальнейшего синтеза. В ИК-спектре IV полосы 3450, 3080, 1530, 1270  $cm^{-1}$ . 2 г IV встряхивали с 2 г свежеприготовленного  $C_6H_5COOH$  в 40 мл  $CHCl_3$  20 час., выход  $\beta$ -I 47%. Иначе  $\beta$ -I образуется из III и  $\beta$ -II с выходом 82%.  $\beta$ -II получен из  $\beta$ -I гидрированием в спирте над Pd-чернью с расщепленным кол-вом 33%-ной  $HBr$ , выход 87%. Для разделения смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -I, образующейся при бензоилировании N-карбобензоксид-глюкозамина, т. пл. 76–78° (из  $iso-C_6H_7OH$  и затем из циклогексана),  $[\alpha]^{25}_D + 55,3^\circ$  (с 7,35; хлф.) ее гидрировали в спирте над Pd с  $HBr$  при 3 ат., полученную смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -II разделяли теплым  $CHCl_3$  или  $CH_2Cl_2$ , которые растворяют только  $\alpha$ -II, затем аномеры II превращали в I. Иначе при 2-кратной кристаллизации  $\alpha$ - $\beta$ -I из смеси этилацетата и циклогексана выпадает чистый  $\beta$ -I. Аналогично синтезу IV, исходя из V и  $C_6H_5COCl$ , получен 1- $\alpha$ -бром-3,4,6-трибензоил-N-бензоил-D-глюкозамин (VI), выход 62%; VI с  $C_6H_5COOH$  Ag-образует  $\beta$ -пентабензоил-D-глюкозамин (VII). Устойчивость V в водн. среде при синтезе IV и VI объясняется стабилизирующим влиянием  $C_6H_5CO$ -группы в положениях 3,4,6. Из IV и абс.  $CH_3OH$  при многочасовом стоянии на холоду получено 65%  $\beta$ -метил-3,4,6-трибензоил-N-карбобензоксид-глюкозамина (VIII), аналогично при встряхивании IV с абс. спиртом и выдерживании 5 час. при 0° получен  $\beta$ -этил-3,4,6-трибензоил-N-карбобензоксид-глюкозамин (IX) (42%). Для выделения свободного основания 1- $\alpha$ -бром-3,4,6-трибензоил-D-глюкозамина (X) встряхивали 5 мин. 3 г V в  $CHCl_3$  с 1 г  $NaHCO_3$  в 10 мл воды при 0°, выход 94%. Так же из  $\beta$ -II (встряхивание 15 мин.) получен 1,3,4,6-тетрабензоил- $\beta$ -D-глюкозамин (XI). Ниже приведены в-во, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D$  в  $CHCl_3$ , в скобках условия определения  $[\alpha]_D$ :  $\alpha$ -I, 92–95 (разл.; из этилацетата-циклогексана или из циклогексана), +98° (24°; с 2,38);  $\beta$ -I, 145 (из сл.), –9,8° (24°; с 2,06);  $\beta$ -II, 183 (разл.; из ацетона-изопропилового эф.), +11° (26°; с 0,92;  $CH_3OH$ ), +36° (26°; с 1,25;  $C_6H_5N$ ); IV, 102–104 (разл.), +105° (25°; с 0,8); V, 163 (разл.), –; VII, 210,5, –3,5° (23°; с 2), +36° (23°; с 0,84;  $C_6H_5N$ ); VIII, 129 (из  $CH_3OH$ ), –4°

(25°; с 1,62); IX, 109–110 (из небольшого кол-ва  $CH_3OH$ ), –12,5° (24°; с 1); X, 143 (разл.), +119° (25°; с 2,14); XI, 151 (из сл.), +2° (25°; с 2,5) [+43° (25°; с 2,0;  $C_6H_5N$ ). Смеси  $\alpha$ ,  $\beta$ -VII (в %) имеют т. пл. (в °C): 100:1, 174; 90:10, 166–169; 75:25, 170–173; 50:50, 178–181; 25:75, 188–190; 10:90, 195–198; 0:100, 210. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 20, 81211. В. В.

**5Ж301. Исследование галактозидов *Lychnis dioica*.** V. Изучение сахаридов, растворимых в воде после предварительной экстракции олигосахаридов. Courtois Jean Emile, Le Dizet Paul, Davy Jean. Recherches sur les galactosides du *Lychnis dioica*. V. Etude des saccharides solubles dans l'eau après extraction préliminaire des oligosaccharides. «Bull. Soc. chim. biol.», 1960, 42, № 4, 351–364 (франц.; рез. англ., нем.).—Помимо галактозидов фруктозы (I) (лихноза изолихноза) из корней *L. dioica* после предварительной экстракции олигосахаридов спиртом экстракцией холодной водой выделена нерастворимая в спирте фракция сахаридов, содержащая гетерог. лектины в-ва и высшие гомологи I, в которых на остаток молекулы фруктозы приходится 8–12 остатков галактозы. Содержание пектинов увеличивается от июня к ноябрю. Пектины выделены также из корней *Silene inflata* и *Verbascum thapsiforme*. Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 14, 57237. Б. Дмитриев

**5Ж302. Синтез нового трисахарида с разветвленной структурой 2,3-бис- $[\beta$ -D-глюкозид-(1,5)]-D-глюкозы.** (1,5). Klemmer Almut, Homburg Kurt. Synthese eines weiteren Trisaccharides mit verzweigter Struktur: 2,3-Bis- $[\beta$ -D-glucosido-(1,5)]-D-glucose (1,5). «Chem. Ber.», 1960, 93, № 7, 1643–1649 (нем.).—Указанный в заглавии трисахарид (I) получен конденсацией 1,8 г  $\beta$ -бензил-4,6-бензаль-D-глюкозида в 33 мл абс. не содержащего спирта  $CHCl_3$  в присутствии 6 г  $Ag_2O$  и 12 г безводн.  $CaSO_4$  (после встряхивания несколько часов) с 4 г  $\alpha$ -ацетобром-D-глюкозы в 6 мл абс.  $CHCl_3$  и 0,5 г  $J_2$ . Смесь встряхивали 3–4 дня до исчезновения р-ции на  $Br^-$ , добавляли 40 мл  $CHCl_3$ , фильтровали, осадок промывали  $CHCl_3$ , р-р, полученный из 5 опытов, встряхивали с р-ром  $NaHCO_3$  и с водой, сушили  $Na_2SO_4$ , выпаривали в вакууме при 35°, сироп растворяли в 200 мл спирта, выливали по каплям в 2 л воды, осадок отделяли центрифугированием, растворяли в 150 мл спирта и операцию повторяли. Р-р 10 г продукта в 300 мл абс.  $CH_3OH$  очищали от катализаторов встряхиванием с  $HgO$  и углем, добавляли 50 мл этилацетата и гидрировали при pH 5–6 над Pd-чернью из 0,5 г  $PdCl_2$  в течение 10–12 час., р-р декантировали, осадок промывали  $CH_3OH$ , р-р нейтрализовали  $NH_3$  в  $CH_3OH$ , выпаривали в вакууме, полученный сироп (5 г) высушивали над  $P_2O_5$  и встряхивали с 20 мл абс.  $CH_3OH$  и 6 мл 0,1 н.  $CH_3ONa$  14 час., суспензию нейтрализовали  $CH_3COOH$  и выпаривали до 3–4 мл. I отделяли от примесей на колонке из целлюлозы вымыванием смесью бутанол + пиридин + вода (4:1:1), контролируя отмывку хроматографией фракций в бумаге. Р-р выпаривали при 30°/1 мм, добавляли спирт в течение нескольких недель. I кристаллизуется, выход 8–9%, т. пл. 197–199°,  $[\alpha]^{20}_D - 0,6^\circ$  (с 1,15; вода) (несколько загрязнен минер. солями). Наряду с I выделены 3- $\beta$ -D-глюкозид-D-глюкоза (II) (0,101 г), 2- $\beta$ -D-глюкозид-D-глюкоза (III) (0,166 г) и трисахарид неизвестного строения (IV) (0,118 г). I ацетилировали  $(CH_3CO)_2O$  с  $CH_3COONa$  при энергичном встряхивании при 100° 1 час, нагревали еще 1 час при этой т-ре и затем 10 мин. при 120°, продукт выливали в 60 мл ледяной воды, нейтрализовали  $NaHCO_3$ , оставляли в 12 час. Многократной кристаллизацией из спирта выделен ундекаацетат I, т. пл. 237°,  $[\alpha]^{20}_D - 2,56^\circ$  (с 1,3 хлф.), примесь является пентаацетил-D-глюкоза. Последняя образуется также при действии на I  $(CH_3CO)_2O$  в пиридине. Метилированием I  $(CH_3)_2SO_4$  в водн.

283(97)

ого кол-ва  
+119° (24°;  
+43° (25°;  
пл. (в °C):  
73; 50; 50;  
D: 100, 210,  
11. В. В.  
inis dioica.  
оде после  
в. Court.  
I, Davy  
inis dioica.  
eau après  
«Bull. Soc.  
рез. англ.,  
(лихора  
дваритель  
экстракции  
в спирте  
ектиновые  
аток моле-  
галактозы,  
ия к нобе-  
ene inflata  
м. РЖХим,  
Дмитриев  
металлической  
D-глюкозы  
urt. Syn-  
verzwelger  
se (1,5).  
—Указан  
донденсаций  
3 мл абс.  
в 6 мл Ag<sub>2</sub>O  
несколько  
абс. СНСl<sub>3</sub>  
исчезнове-  
фильство  
анный в  
водой, су-  
35°, сироп  
плыв в 2 л  
раствора-  
Р-р 10 г  
катализат.  
яли 50 мл  
Pd-черны  
нтрирован.  
али NH<sub>3</sub> в  
тый сироп  
20 мл абс.  
нзию ней-  
4 мл. I о-  
озы выжи-  
(4:1:1).  
акций в  
яли сироп  
ся, выжи-  
вода) (в  
I выде-  
2-β-D-глю-  
ид неус-  
илирован  
рихиваш  
той т-ре  
60 мл ж-  
вляли в  
спирта в  
56° (с 4,3)  
гокоза. По-  
та I (CH<sub>3</sub>  
SO<sub>4</sub> в вод

затом в тетрагидрофуране и  $\text{CH}_3\text{I}$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  полу-  
чили ундекаметилпроизводное I (сироп). Последнее  
(0,30 г) гидролизовали 30 мл 5%-ной  $\text{HCl}$  12,5 час. при  
100°, хроматографией на бумаге обнаружены и выделе-  
ны на колонке из целлюлозы 2,3,4,6-тетраметил-D-глю-  
коза (0,145 г) и 4,6 (?)-диметил-D-глюкоза (V) (0,067 г).  
Значение  $R_f$  (р-ритель  $n$ -бутанол + пиридин + вода,  
3:1:1): I, 0,04; II, 0,14, III, 0,11; IV, 0,07; V, 0,60  
(в р-рителе азеотроп бутанона-2 + вода для V  $R_f$   
0,23). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 15,  
33623. В. Бекслер  
5Ж303. Изучение распада маннинотриозы дей-  
ствием барита. Выделение дигалактозидофруктозы, ди-  
галактозидоманнозы и свитенозы. Grandchamp  
Chaudun Andrée de, Mme, Courtois Jean  
Emile, Dizet Paulle. Etude de la dégradation du  
manninotriose par la baryte. Isolement de digalactosido-  
fructose, digalactosidomannose et swietenose. «Bull. Soc.  
chim. biol.», 1960, 42, № 2-3, 227—235 (франц.; рез.  
англ., нем.). Маннинотриоза- $\alpha$ ,D-галактопиранозил-  
(1→6)- $\alpha$ ,D-галактопиранозил-(1→6)-D-глюкоза (I) при  
действии воды. Р-ра барита подвергается быстрому распа-  
ду, р-ция распада преобладает над изомеризацией.  
При действии  $1/60$  M р-ра барита ( $\sim 20^\circ$ , 20 час.) на I  
с последующим разделением смеси на бумаге в систе-  
ме  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O (5:5:2) получены  $\alpha$ ,D-гала-  
ктопиранозил- (1→6)- $\alpha$ ,D-галактопиранозил-(1→6)-  
β-D-манноза,  $[\alpha]_D^{20} + 110^\circ \rightarrow +131,7^\circ$  (вода);  $\alpha$ ,D-галакто-  
пиранозил- (1→6)- $\alpha$ ,D-галактопиранозил-(1→6)-D-  
фруктофураноза,  $[\alpha]_D^{20} + 119^\circ$  (вода) и  $\alpha$ ,D-галактозидо-  
(1→6)-D-галактоза (свитеноза),  $[\alpha]_D + 154^\circ$  (вода) (см.  
РЖХим, 1960, № 2, 5127). Б. Д.  
5Ж304. К синтезам  $\alpha$ -глюкозидов. Helferich  
Burckhardt, Johannes Jürgen. Zur Synthese  
von  $\alpha$ -Glucosiden. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 632,  
№ 1-3, 121—123 (нем.). В продолжение работ по син-  
тезу  $\alpha$ -глюкозидов (см. РЖХим, 1960, № 2, 5128) из  
1-(2,4,6-триметилбензоил)-β-альдоз со спиртами в при-  
сутствии к-т получены гликоль- и бутандиол-1,4-мо-  
но- $\alpha$ -D-глюкопиранозиды (I и II). К-р р-ру 10 г 1-(2,4,6-  
триметилбензоил)-β-D-глюкопиранозы в 500 мл абс.  
гликоля прибавляют 4 мл абс.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  и смесь вы-  
держивают (22 часа при 30°), причем  $[\alpha]_D^{20}$  изменяет-  
ся от +0,11 до +1,75° и исчезает восстанавливающая  
способность. Разбавляют смесь водой, деонизируют  
амберлитом IRA-410, выпаривают и р-р остатка в воде  
освобождают от примеси β-глюкозида обработкой 0,2 г  
амульсия сладкого миндаля (30°, 24 часа). Возникаю-  
щую глюкозу удаляют в виде  $n$ -толуолсульфогидрозо-  
ла. Из р-ра в кипящем этилацетате с добавкой абс.  
спирта прибавлением петр. эфира кристаллизуют I,  
очищаемый растворением в ацетоне + спирт + добавкой  
петр. эфира, выход гидрокопичного I 48%, т. пл. 100—  
102°,  $[\alpha]_D^{20} + 134,4^\circ$  (с 1,2; вода),  $[\alpha]_D^{20} + 128^\circ$  (с 0,7;  
абс. гликоль). Можно избежать энзиматич. обработки  
растворением сиропа в абс. спирте, выливанием р-ра  
в 25-кратный объем кипящего этилацетата и затрав-  
кой I, выход I 36%. Тем же методом получают II, вы-  
ход 55%, т. пл. 73—75° (из р-ра в абс. спирте добавле-  
нием кипящего этилацетата),  $[\alpha]_D^{20} + 128^\circ$  (с 0,78;  
вода),  $[\alpha]_D^{20} + 135^\circ$  (с 0,5; бутандиол). В. Зеленкова  
5Ж305. Синтез палазитрина, глюкозида из *Butea*  
*frondosa*. Farkas Lóránd, Pallos László. Syn-  
these des Palasitrins, eines Glucosids von *Butea frondosa*.  
«Chem. Ber.», 1960, 93, № 6, 1272—1273 (нем.). При  
конденсации (нагревание 3 часа) тетраацетата 6-окси-  
кумаранон-3-β-D-глюкозида-6 с 0,41 г пентаацетата  
β-D-глюкозида-3-протокатехового альдегида в 10 мл  
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  получают 0,32 г октаацетата 6-окси-2-(3'-  
окси-4'-ацетоксибензаль)-кумаранон-3-ди-β-D-глюкози-  
да-6,3', т. пл. 178—179° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} - 40,23^\circ$  (с 2;  
хлф.), при деацетилировании которого по Земплеру  
получают палазитрин (I), т. пл. 199—200° (из воды).  
При гидролизе I (конц.  $\text{HCl}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1 час) получают

6,3,4'-триоксикумарон, т. пл. 301—302°, и 2 моля глю-  
козы. Б. Дмитриев

5Ж306. К строению синистрина. Görlich Bru-  
no. Zur Konstitution des Sinistrins, «Liebigs Ann.  
Chem.», 1960, 634, № 1-3, 192—196 (нем.). Из спирто-  
вых экстрактов белого морского лука (*Scilla maritima*  
L. var. *alba*) выделен невосстанавливающий полисахар-  
ид, названный глюкосинистрином (I). Кислотным  
гидролизом I в условиях, исключающих эпитермиза-  
цию D-фруктозы (II) в альдозы, доказано, что I состо-  
ит из II и D-глюкозы (III) при соотношении II и III  
равном  $\sim 4:1$ . 1 кг просушенного при 60—70° и раз-  
мельченного в порошок белого морского лука разме-  
шивают последовательно с 8,7 и 5 л 96%-ного спирта  
(36°, 24 часа). После сгущения экстрактов до 1 л вы-  
падает осадок, который отделяют, промывают абс.  
спиртом, растворяют в 150 мл воды, прибавляют утол-  
итель, фильтруют, обезвоживают в вакууме путем отгонки  
воды с абс. спиртом, осадок, выпавший при стоянии  
р-ра в рефрижераторе, отделяют, промывают сухим  
эфиром и сушат над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для удаления восстанавли-  
вающих примесей растворяют осадок в небольшом  
кол-ве воды и осаждают I абс. спиртом, содержащим  
5% эфира, после 4—5-кратной очистки получают  
8—9 г I в виде белого гигроскопичного порошка, т. пл.  
145—166° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} - 18,6^\circ$  (с 3; вода). I гидроли-  
зуют 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80°, 30—40 мин.). Содержание II  
и III в гидролизате определено различными метода-  
ми, а II и III выделены почти в чистом виде;  $n$ -ни-  
трофенилгидразон II, т. пл. 167—171°; дифенилформа-  
зан III, т. пл. 175—176,5°; диэтилмеркаптал III, т. пл.  
126—127° (из воды),  $[\alpha]_D^{20} - 8,8^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Л. М.

5Ж307. Оцимен. Hawkins J. Erskine, Bur-  
ris William A. Ocimene. «J. Organ. Chem.», 1959,  
24, № 10, 1507—1511 (англ.). Описаны улучшенный  
аппарат для получения оцимена (I) путем пиролиза  
 $\alpha$ -пинена (II) и методы анализа смеси продуктов  
р-ции. Приведены кривые ИК-спектров I, II аллооци-  
мена, дипентена, димера аллооцимена и смеси продук-  
тов, образующихся при пиролизе II. Э. Мистриков

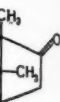
5Ж308. Получение пибетона и дигидропибетона из  
алеиритовой кислоты. Bhattacharya S. C., Mat-  
hur H. N. Civetone and dihydrocivetone from aleuritic  
acid. «Chemistry and Industry», 1960, № 34, 1087  
(англ.). Описан синтез пибетона (I), изопибетоне  
(циклопентадец-8-она-1) (II) и дигидропибетона  
(III) из алеиритовой (9,10,16-триоксигексадекановой)  
к-ты (IV). Этиловый эфир IV превращают в этиловый  
эфир 9,10,16-трибромгексадекановой к-ты, который при  
обработке Zn-пылью в спирте дает этиловый эфир 16-  
бромгексадец-9-овой к-ты, т. кип. 146°/0,08 мм. По-  
следний был превращен в нитрил, образовавшийся при  
гидролизе пентадец-7-дикарбоновую-1,15 к-ту, т. пл.  
94—95°, диэтиловый эфир (V) которой, т. кип. 143—  
145°/0,03 мм, при обработке Na-порошком в горячем  
кислоте перешел в смесь ацилинов (VI), т. кип. 137—  
138°/0,15 мм. Ацилирование VI и последующее деза-  
ацетилирование с помощью Са в жидком  $\text{NH}_3$  и тетра-  
гидрофуране привели к смеси в-в, из которой хромато-  
графированием были выделены циклогептадец (пи-  
бетон),  $n_D^{20} 1,4710$ ; II, т. пл. 42—43°; семикарбазон,  
т. пл. 186—186,5°; I, т. пл. 31—32°; семикарбазон, т. пл.  
190,5—191°, непределный спирт (вероятно изопибет-  
он), т. пл. 49—51,5° и диол с т. пл. 81—82°. При вос-  
становлении VI посредством Са в жидком  $\text{NH}_3$  I по-  
лучен с низким выходом. Гидрированием V синтези-  
рован диэтиловый эфир пентадекадикарбоновой-1,15  
к-ты, т. пл. 48—49°, который при ацилиновой конде-  
нсации с последующим восстановлением действием Zn и  
 $\text{HCl}$  дал III, т. пл. 64°; семикарбазон, т. пл. 191—191,5°.  
Приведены данные по УК-спектрам всех полученных  
соединений. Л. Бергелсон

5Ж309. Терпены. XIV. Строение валереновой кис-  
лоты. Büchi G., Popper T. L., Stauffacher D.





ос. Жарава,  
гл.). — Дл  
овлен рад  
овой к-ты  
ли. С той  
миды нао  
р-ру 1 г  
алкилами  
и дистил  
иот 1 моль  
час при  
мм, т. пл.  
пл. в °C):  
-173/3, —  
илат, 206;  
йодметил-  
76/2, 247  
илат, 206;  
0—157/0,5  
илат, 232;

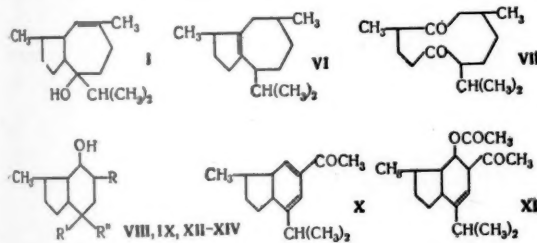
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

H<sub>2</sub>), n = 3;  
H<sub>2</sub>), n = 3;  
липеридил.  
R' = N-пи-  
опил, n = 6;  
(N-морфо-  
ли, n = 4;  
= N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

и) 190—  
йодметил-  
диалкил-  
идина в  
роформе-  
ции кле-  
С, т. пл.  
(V), 85;  
O; (IV),  
и актив-  
в Ia—п,  
ельность  
йодмета-  
Иа. Л. Я.  
кислот.  
Of some  
», 1960.  
алкило-  
ноновой  
а также  
й к-ты  
уют над  
ле под-  
ты). Р-р  
часа к  
CH<sub>3</sub>COOH,  
CH<sub>3</sub>CO-  
од 60%,  
синте-

апримут пропионат II (V), выход 45%, т. кип. 132°/0,1 мм и бутират II (VI), выход 40%, т. кип. 140°/0,1 мм. К 240 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 20 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Н в 200 мл CHCl<sub>3</sub> добавляют р-р 186 г II в 400 мл CHCl<sub>3</sub> (4 часа с азетропной отгонкой воды), промывают водой, упаривают в вакууме, разгонкой остатка получают IV. Тем же методом синтезируют также V и VI. К смеси 184 г I и 1110 мл винилацетата (VII) и 4 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg добавляют 0,5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оставляют на 3 часа при 20° в атмосфере N<sub>2</sub>, добавляют 2 г CH<sub>3</sub>COONa, перемешивают 30 мин., избыток VII и большую часть CH<sub>3</sub>COOH отгоняют в вакууме при ≤ 80°, остаток промывают водой и р-ром NaHCO<sub>3</sub> и выделяют винильный эфир I (VIII), выход 69,5%, т. кип. 148°/5 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4640. В аналогичных условиях получают следующие винильные эфиры (указаны исходная к-та, выход винильного эфира в %, его т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup>): II, 69,2, 114/3, 1,4669; IV, 61,6, 138/2,5, 1,4546; V, 53, 146/2, 1,4532; VI, 54, 122/0,1, 1,4507; III, 56, 149/0,2 (т. пл. 47,8—48,6°), —. При винилировании I под влиянием пивоната Zn получают VIII с выходом 50%. Смесь 736 г I и 20 г n-CH<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Н в 1 л спирта и 1 л CHCl<sub>3</sub> кипятят с водоотделителем, разбавляют водой, органич. слой промывают р-ром NaHCO<sub>3</sub> и выделяют этиловый эфир I, выход 80—88%, т. кип. 96—98°/1,5 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4496. Аналогично получают следующие эфиры (указаны эфир, выход в %, т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup>): пропиловый эфир I, 76, 125—128/5, 1,4493; аллиловый эфир I, 85, 138—139/5, 1,4611; этиловый эфир IV, 75, 76—78/0,5, 1,4416; этиловый эфир V, 65, 98—99/0,15, 1,4423; этиловый эфир VI, 67, 110—112/0,1, 1,4415; этиловый эфир III, 69, 122—124/0,25, 1,4527; этиловый эфир II (получают азетропной этерификацией I в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 50, 116—120/1, 1,4539; пропиловый эфир II, —, 153—154/1, 1,4542; аллиловый эфир II, —, 134—137/2, 1,2619. Л. Бергельсон

5Ж312. К изучению сесквитерпеновых соединений. IV. Исследование структуры каротала, спирта C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, содержащегося в летучем масле *Daucus Carota*, Churdoglu G., Descamps M. Contribution à l'étude des composés sesquiterpeniques. IV. Etude de la structure du carotol, alcool C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O de l'essence de *Daucus Carota*. «Tetrahedron», 1960, 8, № 3-4, 271—290 (франц.; рез. англ.). — Масло *D. Carota*, очищенное от монотерпенов, содержит 25—30% ненасыщ. сесквитер-



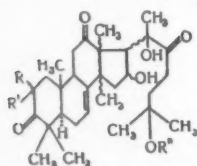
VIII R = COCH<sub>3</sub>, R' = OH; R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IX R = COOH, R' = OH, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XII R = CH(OH)CH<sub>3</sub>, R' = OH, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XIII R = CH(OH)CH<sub>3</sub>, R' + R'' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; XIV R = CH(OH)CH<sub>3</sub>, R' + R'' = O

пенового спирта — каротала (I), т. кип. 97—97,5°/0,3 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4985, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9660, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +29,6°. Идентичность I с образцами, исследованными другими авторами, вытекает из следующих фактов: (а) Наряду с I выделен известный отвечающий ему эпиксидокаротол; (б) Гидроксипирование I приводит к известному каротантриолу (II); (в) При гидрировании I происходит гидрогенолиз третичной HO-группы и образуется известный насыщ. углеводород каротан. Доказано, что I имеет строение 3,10-диметил-6-изопропил-Δ<sup>2</sup>-бицикло-[0,3,5]-децена-6; это производное пергидроазуленового ряда

построено с нарушением биогенетич. принципа Ружички. Определение скелета: дегидратация I под действием HCOOH или KHSO<sub>4</sub> приводит с выходом соответственно 76 и 87% к диену каротолу (III), т. кип. 83—84°/2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4993, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9987, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +20,01°. Наибольший выход III (90%) достигнут при нагревании I при 150° с 1 каплей конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с одновременной отгонкой образующегося III. Смесь равных по весу кол-в III и Se нагревают 2 часа при 280° и получают 1,7-диметил-4-изопропилазулен (IV; выделен через комплекс с H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), выход 6,3—7,1%, низкая жидкость; тринитробензолат, т. пл. 148—149° (из спирта). При нагревании в течение 9 час. IV перегруппировывается в 1,7-диметил-4-изопропилнафталин. Эта изомеризация протекает легче при замене Se на Pd/C. Этот факт явился причиной ошибки прежних исследователей, приписавших I скелет декалина (Sorm., Urbanek, Coll., Czechosl. Chem. Comm., 1948, 13, 49, 420). Строение IV выведено на основании данных по ИК-спектру. При гидрировании I над скелетным Ni (100 ат) в спирте образуется дигидрокаротол V, выход 87%, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4856, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9440, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +3,0°. Дегидратация V в присутствии HCOOH сопровождается миграцией двойной связи в Δ<sup>6,7</sup>-положение азуленового цикла с образованием дигидрокаротолена (VI), т. кип. 58—60°/0,8 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4810, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8776, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —1,41 ± 0,56° (с 3,33%; хлф.). Отсутствие частот группировки >C=CH<sub>2</sub> в ИК-спектре VI указывает на нахождение HO-группы при C<sub>6</sub> в исходном V. При озонировании VI при —60° в петр. эфире с выходом 30% получают дикетон (VII), т. кип. 102—105°/0,02 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4734, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9724, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —61,34 ± 0,75° (с 3,065; хлф.); семикарбазон, т. пл. 125—130° (аморф.), VII не содержит циклопентановой группировки, при цел. обработке VII не изменяется, с NaOH и J<sub>2</sub> не образует CHJ<sub>3</sub> и не окисляется под действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; при действии NaOBr на VII образуются кислые в-ва. При действии LiAlH<sub>4</sub> на VII образуется соответствующий диол, выход 86%, т. кип. 118—120°/0,03 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —1,22 ± 0,80° (с 1,63; оп.). При озонировании I (—70°, в петр. эфире) с последующим разложением озонида Zn-пылью в CH<sub>3</sub>COOH происходит сужение семичленного цикла и образуется кето-диол (VIII), выход 30%, т. пл. 97° (из бал.-петр. эфира). VIII получают также при окислении II либо Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>, либо HJO<sub>4</sub> (выход соответственно 40 и 30%). При действии J<sub>2</sub> и KOH на VIII образуются CHJ<sub>3</sub> и диоксикислота (IX), выход 35%, т. пл. 163° (из бал.-петр. эфира). При пиролизе IX (250°/0,05 мм) происходит отщепление третич. HO-группы и перемещение двойной связи. При этом образуется α,β-ненасыщ. оксикислота, выход 20%, т. пл. 131° (из бал.-петр. эфира). Дегидратация VIII в присутствии KHSO<sub>4</sub> (160°/100 мм, 30 мин.) приводит к диенону (X), выход 38%, т. кип. 92—93°/0,05 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5117, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9750, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —111,88 ± 0,97° (с 2,61; хлф.). При действии на VIII смеси (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кипячение, 2 часа) образуется ненасыщ. кетоацетат (XI), выход 40%, т. кип. 110—112°/0,05 мм, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +11,29° (с 2,835; хлф.). Действие 10%-ного спирт. NaOH (кипячение, 2 часа) на XI приводит к X с выходом 78%; этим подтверждается α,β-расположение CH<sub>3</sub>CO- и вторич. HO-группы в VIII. При действии NaOBr на VIII наряду с IX образуется отвечающий ей γ-лактон (данные ИК-спектра); последний легко получается и непосредственно из IX. Образование γ-лактона указывает на α,γ-расположение CH<sub>3</sub>CO-третич. HO-группы в молекуле VIII. Следовательно, в исходном I двойная связь занимает Δ<sup>2,3</sup>-положение. Наличие семичленного цикла определено следующим образом (а) Кипячение VIII с 10%-ным спиртом. KOH приводит к 3-ацетил-9-метил-5-изопропил-Δ<sup>2</sup>-бицикло-[0,3,4]-нонену-4, выход 35%, т. кип. 107°/0,05 мм, семикарбазон, т. пл. ~90° (аморф.). В УФ-спектре этого ненасыщ. кетона наблюдается К-полоса при 233 мμ, характерная для

$\alpha$ -ацетилциклогексенов. (б). Действием  $\text{LiAlH}_4$  на VIII получен триол (XII), выход 68%, т. пл. 108—109° (из бал.-пент. эфира 4:3). Дегидратация XII с помощью  $\text{HCOOH}$  приводит к ненасыщ. диолу (XIII), выход 88%, т. пл. 126—127° (из бал.-пент. эфира 1:3); озонирование последнего в ацетоне при  $-70^\circ$  дает диоксикетон (XIV), выход 69%, т. кип. 135—140°/0,09 мм [с метилкарбазон, т. пл. 145—120° (аморф.)], и немного кислых продуктов. XIV содержит циклогексановую группировку. (в) Гидрированием X над скелетным Ni в спирте (80°, 100 ат) получен 3-(1-оксиптил)-9-метил-5-изопропилбикло-[0,3,4]-нонан, выход 96%, т. кип. 90—93°/0,05 мм. При окислении последнего  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется 3-ацетил-9-метил-5-изопропилбикло-[0,3,4]-нонан (XV), выход 56%, т. кип. 85°/0,09 мм,  $n_D^{20}$  1,4917,  $d_4^{20}$  0,916,  $[\alpha]_D^{20} + 6,90 \pm 0,61^\circ$  (с 3,385; хлф.). При окислении XV смесью 100%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  в  $p$ -ре  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (кипячение, 1 час) образуется с выходом 47,5% ацетат 9-метил-4-изопропилбикло-[0,3,4]-нонанола-3 (XVI, XVIa-спирт), охарактеризованный ИК-спектром. Кипячение XVI с 10%-ным спирт. КОН дает XVIa, выход 89%; окисление XVIa  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) приводит к 9-метил-4-изопропилбикло-[0,3,4]-нонаноу-3. (г) При окислении III 5%-ным  $p$ -ром  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (т-ра  $p$ -ции не выше 15°, время прибавления 1 час) продукт  $p$ -ции обнаруживает в ИК-спектре полосу с  $\nu$  1701  $\text{cm}^{-1}$  (характерна для циклогексанов) и плечо при 1712  $\text{cm}^{-1}$  (соответствует продукту разрыва связи  $\text{C}_{(1)} - \text{C}_{(2)}$ ). Если окисление вести при 20° и прибавлять окислитель сразу, то интенсивность полосы с  $\nu$  1701  $\text{cm}^{-1}$  снижается (увеличивается выход продукта разрыва связи при  $\text{C}_{(1)} - \text{C}_{(2)}$ ). Указывается, что недавно предложенная новая структура I (см. РЖХим, 1960, № 15, 81533) не согласуется с результатами дегидрирования III. Предыдущее сообщение см. РЖХим 1959, № 10, 35009.

Э. Серебряков  
5Ж313. Стереохимия кольца A в кукурбитацинах. Lavie D., Gottlieb O. R. Stereochemistry of ring A in the cucurbitacins. «Chemistry and Industry», 1960, № 29, 929—930 (англ.).—При гидрировании на Pd/C

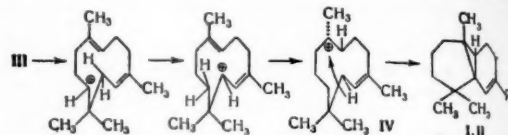


II R = R' = H, R'' = OH; III  
R = H, R' = OH, R'' =  $\text{CH}_3\text{CO}$ ;  
IV R = OH, R' = R'' = H; V  
R = OH, R' = H, R'' =  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,

эллатеридин B (I) и элатерин переходят соответственно в тетрагидроэллатеридин B (II), т. пл. 174—176°,  $[\alpha]_D + 59^\circ$  (с 1,0; хлф.) и тетрагидроэллатерин (III), т. пл. 231—232°,  $[\alpha]_D + 18^\circ$  (с 1,1; хлф.), оказавшиеся неидентичными дигидроэллатеридину A (IV), т. пл. 168°,  $[\alpha]_D + 83^\circ$  (с 2,1; хлф.) и дигидрокукурбитацину A (V), т. пл. 163—164°,  $[\alpha]_D + 57^\circ$  (с 0,9; хлф.) соответственно. Отсюда следует, что II—IV и III—V отличаются друг от друга абсолютной конфигурацией HO-группы при  $\text{C}_{(2)}$ . Учитывая влияние 3  $\text{CH}_3$ -групп в кольцах A и B на стереохимич. ход гидрирования авторы считают, что IV и V обладают экваториальным 2 $\alpha$ -гидроксильным, а II и III аксиальной 2 $\beta$ -HO-группой, что подтверждается также данными ИК-спектров II—V и их диацетатов. Таким образом природные элатеридин A и кукурбитацин B должны представлять собой 2 $\alpha$ -оксисоединения. Диацетат I дает при гидрировании диацетат V и таким образом наличие енольной ацетоксигруппы при  $\text{C}_{(2)}$  приводит к изменению направления атаки водорода с образованием экваториальной 2 $\alpha$ -ацетоксигруппы.

Л. Бергелсон  
5Ж314. Структуры туйопсена и хинокиевой кислоты, выведенные на основании биогенетических пред-

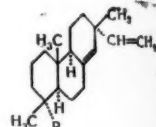
ставлений. Sisido Keiiti, Nozaki Hitosi. Biogenetically assigned structures of thujopsene and hinoikiic acid. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 875 (англ.).—В соответствии с правилом изопрена Ружички приведена схема образования туйопсена (I R =  $\text{CH}_3$ ) и хинокиевой к-ты (II R =  $\text{COOH}$ ) из час-



фарнезола (III) через промежуточный биклич. катион (IV). По-видимому, элиминирование протона в IV облегчается положительным зарядом у  $\gamma$ -C-атома. Вероятно, такое быстрое необычное образование циклопропанового кольца обусловлено пространственной близостью  $\alpha$ - и  $\gamma$ -C-атомов. На основании этих представлений сделано заключение об абсолютной конфигурации I и II.

Л. Лысанчук  
5Ж315. Абсолютная конфигурация сандалакопимаровой кислоты и ее превращение в римуен. Galik V., Kuthan J., Petru F. The absolute configuration of sandaracopimaric acid and its conversion into rimenene. «Chemistry and Industry», 1960, № 25, 722 (англ.).—Установлено строение сандалакопимаровой к-ты (I), которая оказалась энантиомером по  $\text{C}_{(13)}$  пимаровой (II) и по  $\text{C}_{(9)}$  изопимаровой к-там. Восстановление I  $\text{LiAlH}_4$

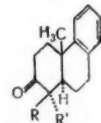
I R =  $\text{COOH}$   
II R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
IV R =  $\text{CHO}$   
V R =  $\text{CH}_3$



приводит к спирту (III), т. кип. 165—175°/0,2 мм, т. пл. 59—60°, который при окислении с  $\text{CrO}_3$  дает альдегид (IV). Этилендитиокеталь последнего обработкой деактивированным скелетным Ni превращают в римуен (V), т. пл. 51—52°,  $[\alpha]_D^{20} + 42,2^\circ$  (хлф.). При частичном каталитич. дегидрировании I или II образуются энантиомеры углеводороды состава  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  соответственно с  $[\alpha]_D^{20} - 6,06^\circ$  (хлф.),  $[\alpha]_D^{20} - 5,97^\circ$  (сп.) и энзим с  $[\alpha]_D^{20} + 6,40^\circ$  (хлф.),  $[\alpha]_D^{20} + 5,31^\circ$  (сп.). Г. Сегаль

5Ж316. Полный синтез d-подокарпиновой кислоты. Wenkert Ernest, Tahara Akira, Total synthesis of d-podocarpic acid. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 12, 3229 (англ.).—Описан полный синтез d-подокарпиновой к-ты (I). При метилировании кетоксифира (II) с помощью  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуется смесь продуктов алкилирования (III и IV), т. пл.

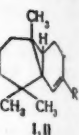
II R = H, R' =  $\text{COOCH}_3$ ,  
III R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{COOCH}_3$ ,  
IV R =  $\text{COOCH}_3$ , R' =  $\text{CH}_3$



103—104° и 111,5—113° в отношении 2,4:1. При восстановлении III по Клемменсену получается метиловый эфир d,l-деизопропилдегидроабетиновой к-ты, т. пл. 110—112°. Аналогичное восстановление IV дает метиловый эфир d,l-дезоксиподокарпиновой к-ты (V), т. пл. 130—131°. Строение V доказано получением d,l-V путем смешения d-V, т. пл. 141—142°,  $[\alpha]_D + 138,2^\circ$ , и l-V, т. пл. 141—142°,  $[\alpha]_D - 149,4^\circ$ . Восстановлением l-дезоксиподокарпониотриля с помощью  $\text{LiAlH}_4$  в l-дезоксиподокарпине (VI), т. пл. 90—93°,  $[\alpha]_D - 86,1^\circ$ , окислении VI посредством  $\text{KMnO}_4$  в l-дезоксиподокарпиновой к-ту, т. пл. 194—195,5°,  $[\alpha]_D - 141^\circ$  и обработкой  $\text{CH}_3\text{I}$



tos. Bio-  
and hino-  
№ 5, 875  
трена) Р-  
огосена (I  
Н) из cis-



дичл. на-  
протона в  
у-С-атома  
вание ци-  
антенной  
этих пред-  
той конфи-  
Лисанчук  
паракошма-  
Galik V.  
uration of  
o gimeene  
(англ.).—  
к-ты (I),  
ровой (II)  
те I LiAlH<sub>4</sub>



мм, т. пл.  
г альдегид  
откой деа-  
в римуч  
частично  
этих эли-  
ственно с  
эпимер с  
Г. Сегаль  
и кислоты  
tal synthe-  
р, 1960, 82  
d-подокса-  
эфира (II)  
ОН образ-  
IV), т. пл.

ри восста-  
метилловый  
т. пл. 148-  
дает мет-  
(V), т. пл.  
I-V пут-  
и I-V, т.  
I-дезоксип-  
окисления  
рипирован  
кой СН<sub>3</sub>

получают I-V. Щел. гидролиз d,l-V дает d,l-дезоксипо-  
доксиновую к-ту (VII), т. пл. 232—233°. Взаимодей-  
ствие d,l-VII с цинхонином дает соль, т. пл. 197—201°  
и 210—215° (из водн. CH<sub>3</sub>OH), из которой получают  
d-VIII. Так как из d-VII ранее получена d-I, а из d-I  
получен нимбиол (VII), то предложенный синтез яв-  
ляется одновременно полным синтезом d-I и VII. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>  
измерены в спирте. С. Аванченко

5Ж317. Полный синтез 8-изотестостерона. Ваве-  
рjee D. K., Paul Vincent, Balasubramanian  
S. K. The total synthesis of 8-isotestosterone. «Tetra-  
hedron Letters», 1960, № 12, 23—26 (англ.).—Описан  
полный синтез 8-изотестостерона (I), исходя из транс-  
18-оксиг-8-метил-4,5-(3'-метил-4'-метоксигбензо)-гидрин-  
дана (II). При деметилировании I с помощью CH<sub>3</sub>Mg-  
Br при 175° образуется транс-18-оксиг-8-метил-4,5-(3'-метил-  
4'-оксигбензо)-гидриндан (III), выход 79%, т. пл. 199—  
200°. Ацетилирование III (CH<sub>3</sub>COOH, n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>-  
Na, 120°) дает 1-ацетат III, выход 42%, т. пл. 147°. При  
гидрировании 1-ацетата III в спирте в присутствии  
5%-ного Ru/C при 300 ат и 100—110° образуется смесь  
из которой хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен  
1-ацетат транс-18-оксиг-8-метил-транс-4,5-(3'-метил-4'-  
оксигциклогексил)-гидриндан (IV), т. пл. 87—88° и 95°  
и выделен 1-ацетат транс-18-оксиг-8-метил-4,5-(3'-метил-  
циклогексил)-гидриндан, т. пл. 75°. При окислении IV  
(CrO<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ацетоне) получен 1-ацетат транс-18-  
оксиг-8-метил-транс-4,5-(3'-метил-4'-метоксигциклогексил)-  
гидриндана (V), т. пл. 144—145° и 152—153°. При дей-  
ствии на V метилвинилкетон в присутствии три-  
то-на В образуется I, т. пл. 172,5—173,5°. С. Аванченко

5Ж318. Получение промежуточного соединения в  
полном синтезе 11-кетотестостерона. Mousseron Max,  
Winternitz Francois, Diaz Joseph. Obtention  
d'un intermédiaire dans une synthèse totale de la céto-  
ne 11 oestronne. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 21, 3433—3435  
(франц.).—Показано, что р-циол Дильса—Альдера  
ацетоксидиенов гидронафталинового ряда с хиноном  
(I) приводит к 18-нор-D-гомостероидам. При конденса-  
ции енолацетата 1-ацетил-3,4-дигидронафталина (II),  
т. кип. 122—125°/0,2 мм, с I в кипящем циклогексане  
образуется 11-енолацетат анти-цис-18-нор-D-гомо-Δ<sup>16</sup>-  
эстра-триона-11,15,17а (III, Ша трион), т. пл. 138—  
140°, при кислотном гидролизе превращающийся в  
транс-анти-цис-изомер IIIa (IV), т. пл. 152—155°. Вос-  
становление III Zn в CH<sub>3</sub>COOH приводит к 11-енолацет-  
ату анти-цис-18-нор-D-гомоэстра-триона-11,15,17а (V,  
Va трион), т. пл. 141—143°, который при гидролизе дает  
транс-анти-цис-изомер Va (VI), т. пл. 145—146°, обра-  
зующийся также при восстановлении IV. При хрома-  
тографировании на щел. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. РЖХим, 1957, № 24,  
7182). V и VI превращаются в транс-анти-транс-изо-  
мер Va (VII), т. пл. 164—166°. Действием CH<sub>3</sub>OH, на-  
сыщ. HCl-газом, V переводят в 17а-диметилкеталь V  
(VIII), т. пл. 195—197°. При конденсации енолацетата  
1-ацетил-6-метоксиг-3,4-дигидронафталина (IX), т. кип.  
120—125°/0,01 мм, с I получают 11-енолацетат метило-  
вого эфира анти-цис-18-нор-D-гомо-Δ<sup>16</sup>-эстра-триона-11,15,17а (X), т. пл. 130—132°, дающий при вос-  
становлении Zn в CH<sub>3</sub>COOH 11-енолацетат метилового  
эфира анти-цис-18-нор-D-гомоэстра-триона-11,15,17а  
(XI, Xla трион), т. пл. 165—167°. Кислотный гидролиз  
XI приводит к метиловому эфиру транс-анти-цис-изо-  
мера Xla (XII), т. пл. 148—150°, а хроматографирова-  
ние на щел. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — к метиловому эфиру транс-анти-  
цис-изомеру Xla (XIII), т. пл. 138—140°. При действии  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC=CMgBr на 6-метоксигтетразол-4 получают 6-  
метоксиг-4-этоксигтетразол-4 (XIV), превращаю-  
щийся при селективном гидрировании над Pd/CaCO<sub>3</sub>  
с последующим кислотным гидролизом в 6-метоксигтет-  
разол-4-(1)-ацетальдегид (XV), т. пл. 90—91°. ДНФГ  
(XVI), т. пл. 203—205°; семикарбазон, т. пл. 215—217°.  
Конденсация енолацетата XV (XVII), т. кип. 135—140°/  
0,01 мм, с II приводит к 12-енолацетату метилового

эфира син-цис-18-нор-D-гомо-Δ<sup>16</sup>-эстра-триона-12-  
15,17а (XVIII), выход высокий, т. пл. 103—105°. При-  
ведены данные по ИК-спектрам II—XV, XVII и XVIII  
и по УФ-спектрам II, III, V, IX—XI и XV—XVIII.

В. Андреев

5Ж319. Об абсолютной конфигурации природных  
24-алкилстероидов. Kishida Yukishi. On the abso-  
lute configuration of natural 24-alkylsteroids. «Chem. and  
Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 4, 357—364 (англ.).—  
С целью определения конфигурации при C<sub>24</sub> β-ситосте-  
рина (I) и других 24-алкилстероидов осуществлен син-  
тез (—)-8-5-изопропилпентанона-2 (II) из (+)-лимон-  
ена (III). Избирательное восстановление III скелетным  
Ni привело к (+)-Δ<sup>1(2)</sup>-н-ментену (IV), образовавшему  
при гидроксиглировании (+)-транс-н-ментендиол-1,2  
(V). Окислением V синтезирована (+)-3-изопропил-6-  
кетогептановая к-та (VI), метиловый эфир которой был  
переведен в 6-этиленкеталь (VII), образовавшийся при  
восстановлении посредством LiAlH<sub>4</sub> этиленкеталь (+)-  
3-изопропил-6-кетогептанола-1 (VIII). Гидрогенолиза то-  
зилата VIII (VIIIa) привел к II, оказавшемуся оптич.  
антиподом 5-изопропилпентанона, полученного ранее  
окислением I (Dirscherl W., Nahn H., Liebig's Ann.  
Chem., 1943, 555, 57). Поэтому 24-этильная группа в I  
должна быть в α-положении. Стигмастерол также дол-  
жен обладать 24α-конфигурацией, а клинастерин и па-  
листерин являются 24β-стеринами. 136,2 г III гидри-  
руют над скелетным Ni в автоклаве до IV, выход 130 г,  
т. кип. 174,8—176,1°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +77,8—86,4°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4530—  
1,4544, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,81514. Смесь 200 мл 98—100%-ной HCOOH  
и 75,2 г 35%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> добавляют по каплям к 120 мл  
IV (35%, 1 час), перемешивают 2 часа при 35°, добав-  
ляют 5 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, большую часть HCOOH отгоняют в  
вакууме при 50°, остаток растворяют в 100 мл спирта,  
подщелачивают спирт. р-ром KOH до pH 11—12, пере-  
мешивают 3 часа, подкисляют конц. HCl, упаривают в  
вакууме, из остатка эфиром извлекают V в виде сме-  
си стереоизомеров, т. кип. 100—105°/2 мм, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +23,4°  
(с 9,0; ацетон). Смесь 5 г V и 50 мл 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
кипятят 2 часа, с паром отгоняют (+)-тетрагидрокар-  
бон, выход 3,1 г (неочищ.); семикарбазон, т. пл. 190—  
191° [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +11,06° (с 1,917; хлф.). Р-р 19,4 г HJO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O  
в 60 мл воды добавляют к 12 г V в 120 мл пиридина  
и 300 мл воды (1—2°, 1 час), перемешивают 6 час.,  
поднимая т-ру постепенно до 28° (рН 6), CHCl<sub>3</sub> из-  
влекают (—)-3-изопропил-6-кетогептаноаль (IX), выход  
77,8%, т. кип. 97—99°/4 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4477, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,93955,  
[α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —5,93. К суспензии 41,92 г IX и 13,7 г безводн.  
MgSO<sub>4</sub> в 300 мл ацетона и 500 мл воды добавляют  
35,6 г KMnO<sub>4</sub> (2—3°, 45 мин.), перемешивают 2 часа,  
подщелачивают KOH, отгоняют неореагировавший  
IX с паром, фильтруют, из фильтрата после подкисле-  
ния HCl извлекают эфиром VI, выход 59,2%, т. кип.  
147—149°/4 мм (перегоняют в атмосфере N<sub>2</sub>), n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4530,  
d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,0168, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> 2,14°; семикарбазон, т. пл. 159—  
160° (из CH<sub>3</sub>OH). К охлажд. р-ру 41,3 г V в 400 мл  
пиридина и 267 мл воды добавляют при 5° 90,7 г HJO<sub>4</sub> ·  
2H<sub>2</sub>O в 267 мл воды и 12,8 г KMnO<sub>4</sub> в 267 мл воды,  
перемешивают 5 час., подщелачивают NaOH, экстраги-  
руют эфиром, водн. р-р подкисляют, эфиром из-  
влекают VI, выход 68,5%. Смесь Ag<sub>2</sub>O (из 18,9 г AgNO<sub>3</sub>)  
и 4 г NaOH в 100 мл воды добавляют к р-ру 9,4 г IX  
в 30 мл спирта, через 10 мин. бензолом извлекают 1-  
ацетил-4-изопропилциклопентен (?) (X), выход 4,05 г,  
т. кип. 91—92,5°/12 мм; семикарбазон, т. пл. 214—215°.  
К р-ру 7,2 г IX в 100 мл 50%-ной CH<sub>3</sub>COOH добавляют  
при охлаждении р-р 3,06 г CrO<sub>3</sub> в 20 мл 50%-ной CH<sub>3</sub>-  
COOH, перемешивают 2 часа при 20°, разбавляют во-  
дой, экстрагируют эфиром, эфиры экстракт промыва-  
ют водн. KOH (кислая фракция 3,67 г) и выделяют  
X, выход 1,57 г. Эфирный р-р CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (из 51,7 г n-то-  
лилсульфонилметилнитрозоамида) добавляют при 0—  
5° к р-ру 32 г VI в 50 мл эфира, выдерживают 1 час  
при 5°, избыток CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> разлагают CH<sub>3</sub>COOH, промыва-

ют 2%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выделяют метиловый эфир VI (Vla), выход 84,7%, т. кип. 129—131°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,4422,  $d_4^{25}$  0,97262,  $[\alpha]_D^{25} +2,04^\circ$ . Смесь 29,33 г Vla, 900 мл 2-этил-2-метилдиоксолана-1,3 (XI) и 606 мг  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$  кипятят 3 часа, отгоняют за 9 час. азеотропную смесь XI и бутанола и выделяют VII, выход 84,5%, т. кип. 141—144°/11 мм,  $n_D^{25}$  1,4474,  $d_4^{25}$  1,0103,  $[\alpha]_D^{25} +4,56^\circ$ . 10 г VII восстанавливают посредством  $\text{LiAlH}_4$  (1,22 г) в эфире (20°, 2 часа) до VIII, выход 76,5%, т. кип. 122,5—124°/1,8 мм,  $n_D^{25}$  1,4601,  $d_4^{25}$  0,9865,  $[\alpha]_D^{25} +5,71^\circ$ . К р-ру 13 г VIII в 40 мл пиридина добавляют при охлаждении 12,6 г  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  в 85 мл пиридина, перемешивают 2 часа, оставляют на ночь при 20°, разбавляют водой, перемешивают 3 часа при 15°, бензолом извлекают VIIa в виде масла, выход 62,9%. К суспензии 7,2 г  $\text{LiAlH}_4$  в 750 мл эфира добавляют при охлаждении р-р 13,99 г VIIa в 300 мл эфира, перемешивают 16,5 час. при 20°, оставляют на 28 час. при 10—15°, разлагают водой, подкисляют разб.  $\text{HCl}$  и выделяют II, выход 2,89 г, т. кип. 125°/70 мм,  $n_D^{25}$  1,4308,  $d_4^{25}$  0,8308,  $[\alpha]_D^{25} -4,50^\circ$ ; семикарбон, т. пл. 148° (из 50%-ного сп. и смеси бал.-петр. эф.),  $[\alpha]_D^{25} -0,64^\circ$ ; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 76,5° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} +4,3^\circ$ . Приведены данные по ИК-спектрам II, VI, Vla, VII, VIII, X и по УФ-спектру X.  $[\alpha]_D^{25}$  определены при 25°.

**5Ж320.** Новый пример ваннообразной конформации кольца A в стероидах. Sondheimer F., Klībasky Y., Haddad Y. M. Y., Summers G. H. R., Klyne W. The boat conformation of ring A in the steroids: a further example. «Chemistry and Industry», 1960, № 28, 902 (англ.).—При метилировании  $\Delta^6$ -холестерона-3 (I) с помощью  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{ON}$  выделяются 2 $\beta$ -метил-I (II), т. пл. 109—111°,  $[\alpha]_D -60^\circ$  (всуюду в хлф.), 2 $\alpha$ -метил-I (III), т. пл. 94—96°,  $[\alpha]_D -65^\circ$  и 2,2-диметил-I, т. пл. 113—114°,  $[\alpha]_D -67^\circ$ . При их гидрировании над Pd/C получены известные насыщенные кетоны. Кривая дисперсии молекулярного вращения (КДМВ) для II обнаруживает заметный отрицательный Коттон-эффект (амплитуда  $10^{-2} a = -41$ ), который объясним лишь при допущении ваннообразной конформации кольца A. Поскольку 2 $\alpha$ -метилхолестерон-3 проявляет обычный положительный Коттон-эффект, появление ваннообразной конформации обусловлено влиянием  $\Delta^6$ -связи. Для I и III полученные КДМВ обнаруживают лишь слабый Коттон-эффект, накладывающийся на резко отрицательный фон; это указывает на промежуточный (между креслом и ванной) характер конформации кольца A в I и III. Стабильность конформации II подтверждается его устойчивостью к изомеризации под действием к-т; в аналогичных условиях из III образуется смесь III и II. Э. С.

**5Ж321.** Восстановление 7 $\alpha$ -бромстероидов тритием. Gut Marcel, Uskoković Milan. Reduction of 7 $\alpha$ -bromosteroids with tritium. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 792—794 (англ.).—Исследовалось каталитич. восстановление ацетата 7 $\alpha$ -бромхолестерина (I) тритием и определялось положение входящего  $\text{H}^3$ . К суспензии 3 г предварительно восстановленного 5%-ного Pd/CaCO<sub>3</sub> в 5 мл этилацетата добавляют 400 мг I и смесь встряхивают 35 мин. со смесью  $\text{H}_2\text{—H}_2^3$ , активность (a) 1 кюри/ммоль. После обычной обработки, омыления (кипячение с 5%-ным КОН 1 час) и хроматографирование на нейтр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 260 мг 7 $\alpha$ - $\text{H}^3$ -холестерина (II), уд. а 0,75 кюри/ммоль (вычисленная а 0,5 кюри/ммоль). Аксиальное положение  $\text{H}^3$  у  $\text{C}(7)$  подтверждается восстановлением I с чистым  $\text{H}_2$  и исследованием ИК-спектров ацетата 7 $\alpha$ - $\text{H}^2$ -холестерина. II ацетилируют ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>О в пиридине, продукт р-ции хроматографируют и получают ацетат II (III) с неизменной а. При бромировании III N-бромсукцинимидом получают I с а 115 кюри/ммоль. Потеря а из 7 $\alpha$ -положения (77%) подтверждается ИК-спектром. Предполагается, что этот опыт подтверждает пространст-

венную связь между конфигурацией входящего  $\text{H}^3$  и удалением  $\text{H}$ . Доля а в II за счет входящего  $\text{H}^3$  у  $\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(4)$  и  $\text{C}(6)$  составляет ~18% и определена окислением II (а 500 мкюри/ммоль) и по Оппенгауэру  $\Delta^6$ -холестерона (а 410 мкюри/ммоль). Доля а за счет входящего  $\text{H}^3$  у  $\text{C}(5)$ ,  $\text{C}(7)$ ,  $\text{C}(8)$  и  $\text{C}(14)$  составляет 86% и определена окислением II (а 500 мкюри/ммоль) третибутилхроматом (Oppenauer R. V., Oberrauch H., Anal. assoc. chim. Argentina, 1949, 37, 246) до 7-кетохолестерина с а 70 мкюри/ммоль.

**5Ж322.** Полный синтез эстронов и эквильнина. Hughes G. A., Smith H. Total synthesis of oestrone and equilin. «Chemistry and Industry», 1960, № 32, 1022—1023 (англ.).—Описан новый синтез эстронов (I) и эквильнина (II). При конденсации описанной ранее (Proc. chem. Soc., 1960, 74) смеси (III) 1-диэтиламино-6-(метоксифенил)-гексано-3 и 6-( $m$ -метоксифенил)-тетрацен-1-она-3 с 2-метилциклопентандионом-1,3 в кипящем  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащем КОН, образуется 2-метил-6-( $m$ -метоксифенил)-3-кетогексил-циклопентандион-1,3 (IV). Кипячение IV в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , содержащем  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  дает метиловый эфир  $\Delta^{1,3,5,8,14}$ -эстрапентаен-3-она-17 (V). Частичное гидрирование V в диоксане в присутствии скелетного Ni дает смесь, состоящую главным образом из метилового эфира  $dl$ - $\Delta^8$ -дегидроэстронов (VI). Восстановление этой смеси с помощью K в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в жидком  $\text{NH}_3$  с последующим окислением  $\text{CrO}_3$  в ацетоне дает с общим выходом 17,5% (считая на III) метиловый эфир I, т. пл. 143—144°. При дегидрировании VI с помощью  $\text{SeO}_2$  в кипящем в  $tr$ - $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$ , содержащем пиридин, образуется метиловый эфир II, т. пл. 186—188°. Гидрирование V в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии Pd/C дает метиловый эфир  $dl$ -8-изоэстронов, т. пл. 151—153°.

**5Ж323.** Производные стероидов. III. Восстановление метилтестостерона при помощи комплексных гидридов и изопропилата алюминия. Pelc B. Steroidderivate. III. Reduktion des Methyltestosterons mittels komplexer Hydride und Aluminiumisopropylat. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 309—312 (нем.; русск.).—При восстановлении I с метилтестостерона (I) при помощи 150 мг  $\text{NaBH}_4$  в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2 час, 20°) получают 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (II), выход 83%, т. пл. 165—168° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +20^\circ$ . При восстановлении I при помощи  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране (20°, затем 2 часа кипячения) получают 70% II. Восстановление I изопропилатом Al в  $iso$ - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (кипячение 3 часа с обратным холодильником и 3-час. отгонка 30 мл дистиллята) дает лишь 54% II; в маточных р-ров с помощью реактива Жара выделяно 24% кетонной фракции и 15% некетонной фракции, которая состоит из II и 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^3,5$ -андростендиен-17 $\beta$  (III), строение которого доказано встречным синтезом. Смесь 2 г I, 4 мл ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>О, 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и небольшое количество  $n$ -толуолсульфонилоты кипятят 1 час, после обычной обработки получают 1,6 г ацетата I (IV), т. пл. 172—173° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +88^\circ$ . Р-р 1,3 г IV в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  восстанавливают при помощи 0,1 г  $\text{NaBH}_4$  (90 мин., 20°) и получают 1,1 г ацетата 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиен-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (V), т. пл. 142—144° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +31^\circ$ . Р-р 2,4 г II в 45 мл ( $\text{CH}_3\text{CO}_2$ )<sub>2</sub>О кипятят 50 мин., разлагают водой, экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$  и хроматографируют продукт р-ции на 70 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активность IV). Из фракций петр. эфира и петр. эфира- $\text{C}_6\text{H}_6$  выделяют 1,47 г ацетата III, т. пл. 130—132° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -178^\circ$ . Р-р 0,37 г последнего в 15 мл эфира прибавляют по каплям к р-ру 0,3 г  $\text{LiAlH}_4$  в 20 мл эфира, кипятят 90 мин. и выделяют 0,27 г III, т. пл. 160—162° (из ацетона-эф.). Приведены данные по УФ-спектрам для III и его ацетата. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, № 17, 57563.

**5Ж324.** Получение 17-пропионата 19-нортестостерона. Rao P. Narasimha. The preparation of 19- $\alpha$ -

ящего Br и  $\text{H}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (время реакции 20–24 часа) получают 3-этилкетал-1 (Ia). Неочищенный Ia (8,3 г), 20 мл пиридина и 8 мл ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ )<sub>2</sub>O оставляют на 18 час. при 20° и после обработки получают 10 г неочищ. пропионата Ia, который кипятят (14 час.) с 150 мл абс. ацетона и 0,4 г  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ . Выделяют 8,3 г пропионата I, т. пл. 50–51° (содержит с 0,5 M  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\alpha]_D^{25} +58,0^\circ$  (хлф.). Приведены данные по УФ- и ИК-спектрам пропионата I.

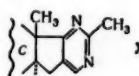
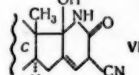
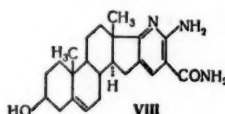
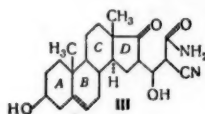
С. Ананченко

**5Ж325.** Смешанные сернокислые эфиры метанола и стероидных спиртов ряда андростана. Emiliozzi B. *Esters sulfuriques mixtes du méthanol et d'hydrostéroïdes dans la série de l'androstane*. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 911–915 (франц.). — Разработан метод синтеза 3-метоксисульфонилокси-стероидов, применимый и к биологич. р-рам. К р-ру 1 г андростанол-3а-она-17 в 5 мл пиридина прибавляют 1 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , нагревают до 60–70° до растворения, и охлажд. р-ру прибавляют 0,5 мл  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и спустя 48 час. отгоняют р-рителю в вакууме (т-ра <60°). Остаток размешивают с 40 мл насыщ. водн.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при pH 7–8, осадок промывают водой, растирают с  $\text{CaH}_2$  и получают 3а-натрийсульфонилоксиандростанол-17, выход 85–90%, двойная т. пл. 139–140° и 170° (из водн.). К 390 мг последнего прибавляют 7 мл 1 н. HCl, смесь замораживают и сушат при т-ре ниже 0°. Бензольный р-р остатка обрабатывают р-ром  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт упаривают досуха и получают 3а-метоксисульфонилокси-5а-андростанол-17, выход 60% (считая за исходный кетол), т. пл. 114–116° (из бал.-гексана),  $[\alpha]_D^{25} +76 +2^\circ$  (исюсу с 1; в хлф.). по аналогичной методике получены (перечисляются исходный стероид, образующееся 3-натрийсульфонилоксипроизводное, его выход в %, т. пл. в °C,  $[\alpha]_D^{25}$  при 23,5° в °): андростанол-3β-он-17, 3β-натрийсульфонилоксиандростанол-17, 90, 174–176, 3β-метоксисульфонилоксиандростанол-17, 80, 129–131, +62 ± 2; 5β-андростанол-3а-он-17 (I), 3а-натрийсульфонилокси-5β-андростанол-17, 86, 158–159; 3а-метоксисульфонилокси-5β-андростанол-17, 70, 126–128, +97 ± 2; 5β-андростанол-3β-он-17 (II), 3β-натрийсульфонилокси-5β-андростанол-17, 94, 148–150; 3β-метоксисульфонилокси-5β-андростанол-17, 40, 100–108,5, +73 ± 2; дегидроэпандростерон, 3β-натрийсульфонилокси-Δ<sup>5</sup>-андростенон-17, ~100, 172–174, 3β-метоксисульфонилокси-Δ<sup>5</sup>-андростенон-17, 46, 128–131, +1 ± 2. Все Na-соли кристаллизуются с 2H<sub>2</sub>O. Величина ΔM/D, вносимая  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$ -группой в 5β-ряду, в точности равна ΔM/D обусловленной  $\text{CH}_3\text{CO}$ -группой; в 5α-ряду эти величины расходятся только на 5%. Синтез I осуществлен, исходя из 5β-прегнанола-3а-она-20. Р-р 3 последнего в  $\text{CH}_2\text{OH}$  обрабатывают 3,3 г KВН<sub>4</sub> в образующийся триол, не выделяя, окисляют 9 г  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ . Выход неочищ. I составляет 2,57 г. Приводятся кривые ИК-спектров всех полученных 3-метоксисульфонилокси-стероидов.

Э. Серебряков

**5Ж326.** Стероиды. Часть I. Синтез некоторых гетероциклических производных стероидов. Ketcheson Barbara G., Taurins Alfred. *Steroids. Part I. The synthesis of some heterocyclic steroid derivatives*. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 972–980 (англ.). — Конденсация Кнопенгелля между 16-оксиметилен-Δ<sup>5</sup>-андростенон-3β-оном-17 (I) и  $\text{CNCH}_2\text{CONH}_2$  (II) в присутствии аминов протекает своеобразно и зависит от условий; даже в оптимальных условиях выход «нормального» продукта конденсации невысок. Смесь 2,0 г I, 0,68 г II и 0,1 мл пиридина в 70 мл спирта кипятят два дня, желтый осадок (0,93 г) отфильтровывают и получают 1-циан-2-окси-(Δ<sup>5</sup>-андростенон-3'-он-17'-ил-16')-пропионамид (III), т. пл. 221–223° [из водн. диметилформамида (ДМФ)]. Хроматографирование ме-

точного р-ра на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вымывание смесью эфир- $\text{CH}_2\text{OH}$  9:1) дает 16-пиперидинометилен-Δ<sup>5</sup>-андростенон-3β-он-17 (IV), выход 0,32 г, т. пл. 218–224° (из водн. ДМФ). При нагревании IV с водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образуется ацетат Δ<sup>5</sup>-андростенон-3β-она-17 (V кетоспирт). При кипячении I с небольшим избытком пиперидина в спирте (22 часа) выход IV составляет 99%. В анало-



гичных условиях (время кипячения 24–48 час.) р-ция I с морфолином,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  приводит соответственно к 16-морфолинометилен-V, выход 91,6%, т. пл. 239–242° (из ацетона), к 16-диэтиламинометилен-V, выход 90,8%, т. пл. 167–169° (из ацетона), к 16-метиламино-V, выход 90,5%, т. пл. 127–129° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -водн.). При р-ции 2,0 г I, 0,68 г II и 0,6 мл пиперидина (эквивалентное кол-во) в спирт. р-ре (кипячение, 3 дня) получены 3-циано-6-окси-4,5-дегидро-5,6-(Δ<sup>5</sup>-андростенон-3 β-ил-16',17')-пиперидон 2 (VI), выход 0,3 г, т. пл. 348–352° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и IV, выход 1,79 г. При ацетилировании 0,1 г VI смесью  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и пиридина (1:1, 10 мл, 20°, 24 часа) происходит дегидратация и образуется 3-циано-5,6-(3 β-ацетокси-Δ<sup>5</sup>-андростенон-16',17')-пиперидон-2 (VII), выход 0,1 г, т. пл. 351–353° (из диоксана). При попытке сконденсировать I и II под действием  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  в спирте (кипячение 17 час,  $\text{N}_2$ ) образуется только V, в одном случае были выделены следы III. Кипячение спирт. р-ра 1,0 г IV и 0,34 г II в течение 3 дней приводит к VI, выход 20%. Гетероцикл. кольцо D легче образуется при конденсации I с хлоридом карбоксамидаоацетида (ХКА). При кипячении 1,0 г I и 0,42 г  $\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  в спирт. р-ре (17 час,  $\text{N}_2$ ) с последующим хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получено (в порядке выхода из колонки) 0,17 г V и 0,48 г 2-амино-3-карбоксамида-5,6-(Δ<sup>5</sup>-андростенон-3 β-ил-16',17')-пиперидина (VIII), т. пл. 281–284° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -бал.). Обработкой I (1,0 г) избытком  $\text{SOCl}_2$  (3 мл) получен 3β-хлор-16-хлорметилен-Δ<sup>5</sup>-андростенон-17 (IX), выход 1,05 г, т. пл. 204–207° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -бал.). К р-ру алколата (из 235 мг Na и 50 мл спирта) прибавляют р-р 1,0 г IX и 245 мг  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  в 10 мл спирта; после р-ции (кипячение 1,5 часа,  $\text{N}_2$ ) смесь хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получают 2-метил-5,6-(3 β-хлор-Δ<sup>5</sup>-андростенон-16',17')-пиперидин (X), выход 0,2 г, т. пл. 145–148° (из водн. диоксана). Все в-ва, кроме I, II и V охарактеризованы ИК-спектрами; на основе ИК-спектров постулируется строение ф-лы для VIII и X. Предлагается механизм конденсации I и II в присутствии пиперидина. Э. Серебряков

**5Ж327.** Стероиды. Часть II. 6-аминостероиды. Ketcheson Barbara G., Taurins Alfred. *Steroids. Part II. 6-amino steroids*. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 981–986 (англ.). — Исходя из 6-нитростероидов получен ряд 6-аминостероидов и их производных. К р-ру 25 г метилового эфира 3β-ацетокси-Δ<sup>5</sup>-биснорхолоновой к-ты (I) в 300 мл абс. эфира, прибавляют 150 мл дымящей  $\text{HNO}_3$  (т-ра р-ции не выше –10°, затем 90 мин. при 0–5°), получают 6-нитро-I (II), выход 22,9 г, т. пл. 147–149° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К смеси 10,2 г II и



20 г Fe-опилок прибавляют 300 мл спирта и 3 мл конц. HCl и после 17-часового кипячения получают метиловый эфир 3β-ацетокси-6-кетобиснорхолоановой к-ты (III), выход 58%, т. пл. 164,5—166,5° (из CH<sub>3</sub>OH). При восстановлении II Zn-пылью в CH<sub>3</sub>COOH получают III невысоко. Кипячением 0,4 г III с 0,4 г NH<sub>4</sub>OH·HCl и 0,5 г CH<sub>3</sub>COONa в течение 24 час. получен метиловый эфир 3β-ацетокси-6-оксиминобиснорхолоановой к-ты (IIIa), выход 0,34 г, т. пл. 207—209° (из сп.). К р-ру 0,5 г IIIa в абс. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH прибавляют при 70° за 90 мин. 2 г Na и смесь кипятят в течение 9 час. Р-р выливают в 500 мл воды, оставляют на несколько дней, подкисляют и получают 6α-амино-3β-оксиминобиснорхолоановую к-ту (IV), т. пл. 176—178°, при ацетилировании которой смесью (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и пиридина образуется 6α-ацетамидо-3β-ацетоксибиснорхолоановая к-та (IVa), т. пл. 158—159° (из водн. сп.). При восстановлении 1,0 г IIIa 10-кратным избытком LiAlH<sub>4</sub> (кипчение, 18 час.) в тетрагидрофуране (ТГФ) образуется биснорхолодиол-3β, 22-он-6 (V), выход 86%, т. пл. 190—194° (из водн. диоксиана); диацетат, т. пл. 115—117° (из водн. диметилформамида). Предполагается, что оксимная группа при C<sub>6</sub> не восстанавливается, и при разложении реакционной смеси в щел. среде (добавлением влажного тетрагидрофурана) отщепляется с образованием кетогруппы. Р-р 2 г ацетата 6-нитро-Δ<sup>5</sup>-холестанола-3β в 30 мл CH<sub>3</sub>COOH гидрируют над 1 г 10%-ного Pd/C (150°, 53 ат, 6 час.) и получают ацетат 6β-ацетамидохолестанола-3β (VI), выход 1,15 г, т. пл. 167° и ацетат 6ξ(β)-ацетамидокпростанола-3β (VII), выход 0,2 г, т. пл. 94—96° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). В идентичных условиях из II с выходом 67% получена только 6ξ(β)-ацетамидо-3β-ацетоксидо-5α-биснорхолоановая к-та (VIII), т. пл. 236—238° (из петр. эф.-бал.). Для IV, VII и VIII наиболее вероятной ориентацией NH<sub>2</sub>-группы при C<sub>6</sub> является β-ориентация. При восстановлении 0,5 г ацетата 6-оксиминохолестанола-3β избытком LiAlH<sub>4</sub> (0,5 г) в кипящем ТГФ (18 час., N<sub>2</sub>, разложение смеси как в случае IIIa) образуется 6 β-аминохолестанол-3β (IX), т. пл. 129—132° (из водн. диметилформамида), диацетат которого идентичен VI. Прежние данные с нестойкости IX (см. РЖХим, 1958, № 3, 8109) неверны; выход IX понижается при замене ТГФ на эфир. Приводятся данные ИК-спектров для всех полученных соединений.

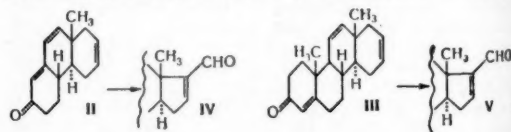
Э. Серебряков

5Ж328. Стероиды. Часть III. Восстановление оксимнохолоановых кислот. Waid Ted H., Taurins Alfred. Steroids. Part III. Reduction of oximinoholanic acids. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 987—992 (англ.).—Восстановление оксимнохолоановых к-т действием Na в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH или в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH протекает чище и с лучшим выходом, чем при использовании изо-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·OH. К кипящему р-ру 0,5 г 12-оксиминохолоановой к-ты (I) в 58 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH прибавляют за 3,5 часа 2,5 г Na (в атмосфере N<sub>2</sub>). Смесь слегка подкисляют, отгоняют C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и при pH 5,6—5,8 осаждают 12β-аминохолоановую к-ту (II), выход 0,48 г, т. пл. 145—146° (из водн. ацетона); хлоргидрат, т. пл. 257—258° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). В свободном виде II является биполярным ионом; в хлоргидрате II НООС-группа свободна (данные ИК-спектров). При восстановлении 0,4 г 3,12-диоксиминохолоановой к-ты (III) в аналогичных условиях (выделение при pH 8,6—8,8) получена 3α,12β-диаминохолоановая к-та (IV), выход 0,25 г, т. пл. 244—245° (из водн. CH<sub>3</sub>OH). В таких же условиях из 0,2 г 7,12-диоксиминохолоановой к-ты (V) получена 7β,12β-диаминохолоановая к-та (VI), выход 0,16 г, т. пл. 128—130° (из водн. ацетона). При попытке получить II действием 3%-ной NaH в спирте (кипчение, 6 час.) была получена 12-кетохолоановая к-та. К р-ру 0,37 г LiAlH<sub>4</sub> в тетрагидрофуране прибавляют по каплям 0,3 г III в том же р-рителе, смесь кипятят 2 часа в атмосфере N<sub>2</sub>, добавляют насыщ. р-р сегнетовой соли и отгоняют р-ритель. После экстракции остатка C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, промывки 1%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и повторной отгонки остаток (0,23 г) рас-

творяют в водн. спирте и при охлаждении выделяют холантриол-3ξ,12ξ,24, т. пл. 166—169° (из водн. ацетона). В аналогичных условиях действием 0,73 г LiAlH<sub>4</sub> на 0,6 г V получен 7ξ-амино-12-оксиминохолоан-24, выход 0,45 г, т. пл. 234—236° (из сп.), гидролиз которого 4%-ной HCl в спирте (кипчение 20 мин.) дает 7ξ-аминохолоанол-24-он-12, т. пл. 183—184° (из водн. сп.). Для синтеза I к р-ру 3,12-диоксидохолоановой к-ты в ацетоне прибавляют из бюретки р-р CrO<sub>3</sub> в водн. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (т-ра не >20°) до появления оранжевого оттенка, р-р декантируют с осадка и получают 3,12-дикетохолоановую к-ту (VII), выход 90%. Этот метод выгоднее, чем окисление CrO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>COOH (выход VII не выше 70%). Восстановлением VII по Клемменсену получают 12-кетохолоановую к-ту, оксимирование которой дает I. Прямое оксимирование VII приводит к III. Для синтеза V использовано селективное восстановление по Клемменсену 3,7,12-трикетохолоановой к-ты, приводящее к 7,12-дикетохолоановой к-те, с последующим оксимированием. Для всех впервые полученных в-в приводятся данные ИК-спектров.

Э. Серебряков  
5Ж329. Исследование стероидов. XVII. Образование преднизолона из вещества S Рейхштейна с помощью *Pseudomonas*. Uchibayashi Masaо. Studies on steroids. XVII. Formation of prednisolone from Reichstein's substance S by *Pseudomonas*. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 3, 255—257 (англ.).—Описание превращения в-ва S Рейхштейна (I) в преднизолон (II) и Δ<sup>1,4</sup>-прегнадиентриол-17α,20β,21-он-3 (III) с помощью мутантного штамма, полученного облучением бактерий *Pseudomonas* sp. 109 УФ-светом. К культуре мутанта, выращенной на питательной среде, содержащей кукурузный экстракт, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, глицерин и мочевины, добавляют р-р 12 г I в спирте и ферментируют 24 часа при 28°. После фильтрования жидкость экстрагируют этилацетатом и получают 8,1 г смеси стероидов. 4 г этой смеси ацетируют [(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, пиридин], и хроматографируют на 400 г флоризила. Смесью эфир + ацетон выделяют 2 г ацетата I, т. пл. 234—235°, 0,3 г 20,21-диацетата III, т. пл. 178—179° (из ацетона) и 0,8 г 21-ацетата II (IV), т. пл. 230° (из диоксиана-этилацетата). При ацетилировании 100 мг II [(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, пиридин] получают 80 мг IV, т. пл. 227—230° (из диоксиана-этилацетата). Приведены данные по ИК-спектру для IV.

Л. Котля  
5Ж330. Удобный метод восстановления гидроперекисных продуктов озонирования. Knowles W. S., Thompson O. E. A convenient method for reduction of hydroperoxidic ozonation products. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1031—1033 (англ.).—Предложен метод получения нейтральных карбонильных соединений при озонировании, согласно которому озонирование проводят при низкой т-ре в среде CH<sub>3</sub>OH с последующим восстановлением продуктов озонирования с помощью (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>P (I). Этим путем из кетонов (II) и (III) были получены соответственно 1-(—)-анти-транс-3α,7,8,9,9а,9в-гексагидро-3α-метил-7-кето-(1H)-бена[е]инден-3-карбокислалдегид (IV) и (+)-Δ<sup>9(11)</sup>,16-бислакто-21-норпрогестерон (V). Р-р 25 ммоль олефина в



50 мл CH<sub>3</sub>OH озонируют при —65—–70° (в случае недостаточной растворимости олефина добавляли 50 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), продувают азотом, добавляют 5 мл I, через 5 мин. т-ру поднимают до комнатной и выделяют карбонильное соединение в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) или семикарбазона (СК). Указаны исходный олефин, продукт озонирования, производные

продукта озонирования, его выход в %: циклогексен, аллиловый альдегид, бис-СК, 85; 3-метилциклогексен, 3-метилдиэтиловый альдегид, бис-ДНФГ, 77; транс-стильбен, бензальдегид (VI), СК, 84; инден, гомоталевый альдегид, бис-ДНФГ, 65; фенантрен, 2,2-дифенил-пропоксальдегид (VII), бис-ДНФГ, 100; дибутиловый эфир малеиновой к-ты, бутиловый эфир глиоксильной к-ты (VIII к-та), СК, 78; коричная к-та, VI, СК, 86; VIII, СК, 30; фенилацетилен, фенилглиоксаль, бис-ДНФГ, 40; ацетат бутандиола-1,4, 1,4-диацетоксифурандион-1,2, бис-ДНФГ, 65. Р-р 2,14 г II в 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  озонируют при  $-60^\circ$  до поглощения эквивалентного кол-ва  $\text{O}_3$  (14,5 мин.), добавляют 3 мл I, оставляют на 1 час, упаривают в вакууме, остаток нагревают при  $60-80^\circ/0,5$  мм. Неочищ. продукт р-ции циклизуют в  $\text{C}_6\text{H}_6$  под влиянием  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -пиридина (Woodward R. B. и др., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 223) и выделяют IV, выход 54%, т. пл. 124,5—126° (из эф.). Аналогично из I г. III получают V, выход 57%, т. пл. 160—161°. При проведении озонлиза III при  $0^\circ$  выход V составляет 28%. Бис-ДНФГ VII имеет т. пл. 255—266° (разл.).

5Ж331. Модифицированные стероидные гормоны. Часть XIV. 17- $\alpha$ -ацетат 16-метил- $\Delta^4$ -прегненол-17-а-диона-3,20. Kirk D. N., Petrov V., Stansfield M., Williamson D. M. Modified steroid hormones. Part XIV. 17a-acetoxy-16-methylenepregn-4-ene-3,20-dione. J. Chem. Soc., 1960, June, 2385—2388 (англ.).—Описано получение ацетата 16-метил- $\Delta^4$ -прегненол-17-а-диона-3,20 (I) из ацетата 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -эпокси-16-метил- $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ -она-20 (II спирт). Ацетат 16-метил- $\Delta^5$ ,16-прегнадион-3 $\beta$ -она-20 (III) при обработке щел.  $\text{H}_2\text{O}_2$  образует II. Ацетат II при обработке р-ром НВг в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дает 3-ацетат 16-метил- $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (IV, диол) и незначительное кол-во 3-ацетона 16-метил-17 $\alpha$ ,18-прегнадион-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -она-20 (V). Окислением 17-ацетата IV (IVa) по Оппенауэру получают I. При окислении IV по Оппенауэру получают 16 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -эпокси-16-метил- $\Delta^4$ -прегненол-3,20 (VI), который после обработки НВг и ацетилирования также дает I. Строение IV установлено превращением его в известный ацетат 16-метил- $\Delta^5$ -андростенол-3 $\beta$ -она-17 (VII) и образованием формальдегида при окислении I с помощью  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  и затем  $\text{HJO}_4$ . Строение V подтверждено изомерией его в IV. К нагретому до кипения р-ру 60 г III в 600 мл спирта прибавляют 30 мл 40%-ного р-ра NaOH и добавляют по каплям 120 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После кипячения (20 мин.) смесь охлаждают и выделяют II, т. пл. 189—191° (из ацетона-гексана).  $[\alpha]_D^{25} -16^\circ$  (с 0,64); ацетат, т. пл. 170—181° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -17^\circ$  (с 0,78). Р-р 63 г ацетата II в 1 л лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 л  $\text{C}_6\text{H}_6$  обрабатывают 5%-ным р-ром НВг в 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $0^\circ$ , 30 мин.). После разбавления равным объемом воды слой  $\text{C}_6\text{H}_6$  отделяют, промывают, сушат и упаривают в вакууме. Р-р полученного продукта (67 г) в 2 л ацетона размешивают с суспензией скелетного Ni в 300 мл ацетона ( $20^\circ$ , 4 часа) и получают ацетат IV (IVb), т. пл. 204—206° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -143^\circ$  (с 0,7). Из маточного р-ра повторной кристаллизацией выделяют V, т. пл. 180—182° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -126^\circ$  (с 0,36). V при обработке HCOOH ( $20^\circ$ , 3 часа) образует IV. Р-р 5 г ацетата II в 50 мл диоксана, содержащего 0,5 мл конц. HCl, оставляют на 24 часа ( $\sim 20^\circ$ ), выливают в воду и выделяют IVb, т. пл. 204—206° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 2 г IVb восстанавливают 0,25 г LiBH<sub>4</sub> в 50 мл тетрагидрофурана ( $0^\circ$ , 2 часа), полученный после выливания реакционной смеси в воду осадок диола сушат, растворяют в 50 мл спирта и окисляют р-ром 5 мл 50%-ной  $\text{HJO}_4$  и 20 мл воды ( $\sim 20^\circ$ , 12 час.). После обработки получают VII, т. пл. 163—165° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -60^\circ$  (с 0,48). Взаимодействие IVb с  $(\text{CH}_3\text{OH})_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (5 час.) приводит к 3-ацетату 20,20-этилендиокси-16-метил- $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ , т. пл. 183—184° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содерж. пиридина),  $[\alpha]_D^{25} -101^\circ$  (с 0,33;  $\text{CHCl}_3$  с кашей пиридина).

При кипячении (2,5 часа) смеси 1,5 г II, 0,75 г Al (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub> 75 мл толуола и 10 мл этилметилкетона получают VI, т. пл. 161—162° (из гексана),  $[\alpha]_D^{25} +150^\circ$  (с 0,76). К р-ру 4 г VI в смеси 250 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют при  $0^\circ$  6 мл 50%-ного р-ра НВг в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (30 мин.). После размешивания продукта р-ции (4,5 г) с 10 мл воды, суспензии скелетного Ni в 200 мл ацетона ( $\sim 20^\circ$ , 4 часа) выделяют 16-метил- $\Delta^4$ -прегненол-17 $\alpha$ -дион-3,20 (VIII), т. пл. 208—210° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -9^\circ$  (с 0,73). Ацетилированием VIII  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\sim 20^\circ$ ] получают I, т. пл. 222—224° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D^{25} -8^\circ$  (с 0,19). I получают также окислением 5 г IVa по Оппенауэру. Ацетилированием IVb  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\sim 20^\circ$ , 24 часа] получают диацетат IV, т. пл. 144—146° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -157^\circ$  (с 0,29). При кипячении 5 г последнего в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего 0,5 мл конц. HCl (1 час) получают IVa, т. пл. 168—170° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -167^\circ$  (с 0,43). Омылением IVa (KOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , вода,  $\text{N}_2$ , 90 мин.) получают IV, т. пл. 252—254° (из  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D^{25} -155^\circ$  (с 0,375). Ацетат II при обработке НВг и Ni также образует IV, т. пл. 251—253° (из ацетона). Приведены данные по ИК-спектрам для I, IV, VIII и по УФ-спектрам для I, VI, VII, и VIII.  $[\alpha]_D^{25}$  определены в  $\text{CHCl}_3$ . Сообщение XIII см. РЖХим, 1960, № 18, 73867.

5Ж332. Фотолиз органических нитритов. I. 18-нитрилопрогестерон: корреляция с конессином. Nussbaum A. L., Carlson F. E., Oliveto E. P., Townley E., Kabasakalian P., Barton D. H. R. The photolysis of organic nitrites. I. 18-nitripropogesterone: correlation with conessine. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 11, 2973—2974 (англ.).—Описан синтез 18-нитрилопрогестерона (I). При действии на  $\Delta^4$ -прегненол-20 $\beta$ -он-3 (II) нитрозилхлорида в пиридине образуется 20-нитрит II (III), т. пл. 153—157°,  $[\alpha]_D^{25} +92,3^\circ$ . Освещением III в  $\text{C}_6\text{H}_6$  дает смесь состоящую по данным бумажной хроматографии из 7 в-в. При хроматографировании этой смеси на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяют небольшое кол-во прогестерона, II и около 15% 18-оксимино- $\Delta^4$ -прегненол-20 $\beta$ -она-3 (IV), т. пл. 242—243°,  $[\alpha]_D^{25} +154,2^\circ$ . С другой стороны при фотолизе 20-нитрита  $\Delta^4$ -прегненол-20 $\alpha$ -она-3 (V), т. пл. 192—198°,  $[\alpha]_D^{25} +103,9^\circ$  с выходом 60% образуется 18-оксимино- $\Delta^4$ -прегненол-20 $\alpha$ -он-3 (VI), т. пл. 184—186°,  $[\alpha]_D^{25} +148,8^\circ$ . При деградации VI с помощью горячей смеси  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ -пиридина с последующим щел. гидролизом получают 18-нитрило- $\Delta^4$ -прегненол-20 $\alpha$ -он-3 (VII), т. пл. 237—241°,  $[\alpha]_D^{25} +136,2^\circ$ . Аналогичным образом из IV образуется 18-нитрило- $\Delta^4$ -прегненол-20 $\beta$ -он-3 (VIII), т. пл. 166—168°,  $[\alpha]_D^{25} +115,9^\circ$ . При окислении VII и VIII образуются I, т. пл. 138—140°,  $[\alpha]_D^{25} +137,1^\circ$ . Строение I доказано гидролизом в 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\Delta^4$ -прегненол-3,20-карбоную-18 к-ту. Полученный при этом растворимый в щелочи продукт идентичен с продуктом полученным из конессина. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для I, III—VIII.  $[\alpha]_D^{25}$  измерены в  $\text{CHCl}_3$ . С. Апанченко

5Ж333. Новый метод 17 $\alpha$ -гидроксирования стероидов. Bailey E. J., Miss, Elks J., Barton D. H. R. A new method for the 17 $\alpha$ -hydroxylation of steroids. «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 214—215 (англ.).—Описан новый простой метод для введения 17 $\alpha$ -ОН-группы в стероиды (не содержащие заместителей при  $\text{C}_{17}$  и  $\text{C}_{21}$ ) окислением  $\text{O}_2$  в присутствии  $\text{tr-C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в  $\text{tr-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Образующиеся при этом 17 $\alpha$ -гидроперекиси (ГП) восстанавливают с высоким выходом каталитически или лучше Zn-пылью в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в соответствующие 17 $\alpha$ -спирты. Приведены исходный стероид, выходы ГП (исходя из стероида и его ацетата), т. пл. ГП в  $^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ : 5 $\alpha$ -прегнанол-3 $\beta$ -он-20, 23, 35, 169—172 (разл.), +54° (с 0,5); 5 $\alpha$ -прегнанол-3 $\beta$ -дион-11,20, 51, 57, 161—163 (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +71^\circ$  (с 1,0); 5 $\alpha$ -прегнанол-3 $\alpha$ -она-20, 46, —, 162—163 (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +64^\circ$  (с 1,0); 5 $\alpha$ -прегна-

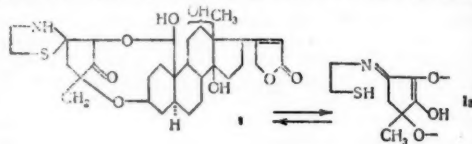
нол-3 $\alpha$ -дион-11,20, 33, 57, 158—160 (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +85^\circ$  (с 1,0); 16 $\beta$ -метил- $\Delta^9(11)$ -5 $\alpha$ -прегненол-3 $\beta$ -он-20 (I), 50, 55, 163—165 (разл.),  $[\alpha]_D^{25} +67^\circ$  (с 1,0). В присутствии  $tr-C_4H_9ONa$  и  $tr-C_6H_{11}ONa$  выходы ГП из I и его ацетата составили 49 и 59% соответственно.  $[\alpha]_D$  измерены в  $CH_3OH$ .

С. Аванченко  
5ЖК334. Получение 4-фторстероидов действием фтористого перхлорида на енамины стероидов. Nakamishi S., Morgan R. L., Jensen E. V. 4-fluorinated steroids from the reaction of perchloryl fluoride with steroidal enamines. «Chemistry and Industry», 1960, № 36, 1136—1137 (англ.).—Пирролидиненамины  $\Delta^4$ -3-кетостероидов при взаимодействии с  $FClO_3$  образуют смесь 4,4-дифтор- $\Delta^5$ -3-кетостероидов (I) и 4-фтор- $\Delta^4$ -3-кетостероидов (II). Выход I в эфире составляет 25—50%, при наличии же в эфире 4% пиридина образуется смесь I и II (3:1), разделяемая хроматографией на флоризиле. При проведении р-ции в пиридине выделение чистых продуктов р-ции затруднительно, но ИК-спектр показывает преобладание II. Получены следующие соединения (приведены т. пл.  $^\circ C$  и  $[\alpha]_D$  в  $CHCl_3$ ): 4,4-дифтор- $\Delta^5$ -андростенон-17 $\beta$ -он-3 (III), 138—139,  $+26^\circ$ ; ацетат III, 139—140,  $+30^\circ$ ; пропионат III (IV), 99—100,  $+34^\circ$ ; катилат III, 136—137,  $+46^\circ$ ; 4,4-дифтор-17 $\alpha$ -метил- $\Delta^5$ -андростенон-17 $\beta$ -он-3 (V), 124—125,  $+18^\circ$ ; 4,4-дифтор- $\Delta^5$ -прегнендион-3,20 (VI), 143—144,  $+138^\circ$ ; 4,4-дифтор- $\Delta^5$ -холестенон-3, 110—110,5,  $+38^\circ$ ; 4-фтор- $\Delta^4$ -андростенон-17 $\beta$ -он-3 (VII), 159—160,  $+113^\circ$ ; ацетат VII (VIII), 187—188,  $+79^\circ$ ; пропионат VII (IX), 154—155,  $+85^\circ$ ; 4-фтор- $\Delta^4$ -холестенон-3 (X), 100—101,  $+93^\circ$ . IX обладает 8% андрогенной активности пропионата тестостерона, III—V неактивны. VI обладает 20% активностью прогестерона. Для VII—X приведены данные по УФ-спектрам.

Л. Коган  
5ЖК335. О стероидах XLVIII. Частичный синтез 18-ацетилпрогестерона из гомарримина. Lábler L., Šorm F. On steroids. XLVIII. Partial synthesis of 18-hydroxyprogesterone from homarrhimine. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 265—269 (англ.; рез. русск.).—При ацетилировании 3 г гомарримина в 70 мл  $CH_3COOH$  в присутствии 15 мл 70%-ной  $HClO_4$  (18 час., 20 $^\circ$ ) образуется кристаллич. перхлорат 18-ацетана 3 $\beta$ ,20-диамино- $\Delta^5$ -прегненола-18 (I). Суспензию I в воде подщелачивают  $NH_4OH$ , экстрагируют  $CHCl_3$ , полученное после упаривания масло кипятят 15 мин. в тетрагидрофуране (ТГФ) и выделяют 2,62 г 3 $\beta$ -амино-20 $\alpha$ -ацетил-амино- $\Delta^5$ -прегненола-18 (II), т. пл. 233—235 $^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$  (с 3,0; сп.). К 2,1 г II в 105 мл  $CH_3COOH$  и 57 мл воды прибавляют при 0 $^\circ$  6,7 г  $NaNO_2$  в 48 мл воды, оставляют стоять 9 час. при 0 $^\circ$ , 15 час. при 20 $^\circ$ , выпаривают в вакууме досуха и прибавляют 500 мл воды. Выделенный неочищ. 20 $\alpha$ -ацетил-амино- $\Delta^5$ -прегнендиол-3 $\beta$ , 18 (III) кипятят с 27 мл 1 н. р-ра КОН в  $CH_3OH$ , р-р разбавляют 250 мл воды и выделенный III кипятят 2 часа со смесью 70 мл спирта и 70 мл 2 н.  $H_2SO_4$ . Р-р упаривают в вакууме, соль амина растворяют, нагревая до 80 $^\circ$ , после охлаждения подщелачивают  $NH_4OH$  и экстрагируют  $CHCl_3$ . Из экстракта основание извлекают 1%-ной  $HClO_4$  и обычным путем выделяют 20 $\alpha$ -амино- $\Delta^5$ -прегнендиол-3 $\beta$ , 18 (IV), выход 565 мг, т. пл. 232—233 $^\circ$  (из ТГФ),  $[\alpha]_D^{20} -14^\circ$  (с 2,4; сп.). К р-ру 412 мг IV в 110 мл  $CH_2Cl_2$  прибавляют в течение 1 часа, при 0 $^\circ$  16,2 мл р-ра N-хлорсукцинимиды (162 мг) в  $CH_2Cl_2$ . Р-р промывают водой, сушат и после упаривания в вакууме полученный неочищ. N-хлорамин кипятят 1 час. с р-ром  $CH_3ONa$  (из 0,3 г Na и 25 мл  $CH_3OH$ ). Р-ритель удаляют в вакууме, неочищ. имин гидролизуют 60 мл 2 н.  $H_2SO_4$  (12 час., 20 $^\circ$ ). При экстракции и упаривании получают 342 мг неочищ. 18,20-эпокси- $\Delta^5$ -прегнендиол-3 $\beta$ , 20 $\alpha$ . Его растворяют в 1,6 мл  $CH_3OH$ , прибавляют 1 каплю метанольной р-ра HCl и через 1 час при 20 $^\circ$  отсасывают 18,20-эпокси-20-метокси- $\Delta^5$ -прегненол-3 $\beta$  (V), выход 230 мг, т. пл. 145—146 $^\circ$  (из гексана),  $[\alpha]_D^{20} +240^\circ$  (с 2,4; хлф.). Из р-ра 0,2 г V в 12 мл толуола и

2 мл циклогексанона отгоняют 3 мл дистиллята, прибавляют 0,2 г изопропилата Al, кипятят 1 час и выпаривают на лед. После обычной обработки выделяют 171 мг 18,20-эпокси- $\Delta^4$ -прегненол-18-диона-3,20 (18-оксипрогестерон), т. пл. 164—165 $^\circ$  (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D^{20} +157^\circ$  (с 1,5; хлф.),  $\lambda$ (макс.) 242  $\mu$ m (lg  $\epsilon$  4,175) (в сп.). Сообщение XLVII см. РЖХим, 1960, № 12, 47764.

А. Емг  
5ЖК336. Об африканских ядах для стрел. XIV. Форушарин, второй серусодержащий сердечный яд из *Calotropis procera* L. Hesse Gerhard, Ludwig Gerhard. Über afrikanische Pfeilgifte. XIV. Vorursarin, ein zweites schwefelhaltiges Herzgift aus *Calotropis procera* L. «Liebig's Ann. Chem.», 1960, 632, № 1-3, 158—171 (нем.).—На основании результатов, полученных при восстановлении связи C=N, частичного синтеза данных УФ-спектра и цветных р-ций показано, что найденный ранее (см. РЖХим, 1958, № 4, 11436) Форушарин (I) является производным тиазолидина, находящимся в равновесии с открытой тиольной формой (Ia). 27 г смеси в-в, полученной из латекса *C. procera* L.



растворяют в  $CH_2Cl_2$  +  $CH_3OH$ , добавляют по каплям при перемешивании к суспензии 200 г  $Al_2O_3$  (IV, кислая) в 1,5 л петр. эфира и фильтруют. Осадок после сушки перемешивают с 1,1 кг  $Al_2O_3$  и морским песком, вносят на колонку и вымывают смесью  $C_6H_6$  + вода.  $CHCl_3$  ( $CHCl_3$  от 50 до 100%, фракции 1—16), вода.  $CHCl_3$  (фракции 17—20), смесь воды.  $CHCl_3$  +  $CH_3OH$  ( $CHCl_3$  от 99,8 до 98,7%, фракции 21—45). Из фракции 19—23 кристаллизуется I. 1 г смеси, богатой I (фракции 25—30) растворяют в 5 мл ацетона, отфильтровывают выкристаллизовавшийся ушарин (II), добавляют 1 мл воды, немного  $CaCO_3$  и р-р 0,7 г  $Hg_2Cl_2$  в ацетоне. Через 15 мин. отфильтровывают остаток, при разложении которого  $H_2S$ , фильтрование и упаривание выделяют I. Из 2,4 г неочищ. II действием 2,4 г реактива Жирара Т получают из кетонной фракции комплекс I с ацетоном, т. разл. 165—166 $^\circ$  (из ацетона), калотропин, ушарин (III) и II. 30 мг II восстанавливают избыток  $Ca[B(OCH_3)_2] \cdot 2H_2O$  (60 $^\circ$ , 6 дней). После обработки продукт р-ции определен хроматографически как I. Р-р 50,2 мг I в 7 мл ацетона нагревают с 250 мг  $Hg_2Cl_2$ , 100 мг  $CaCO_3$  и 30 каплями воды ( $CO_2$ ), встряхивают (52 $^\circ$ , 140 час.). Осадок отфильтровывают, фильтрат обрабатывают  $CaCO_3$  и  $H_2S$  и выделяют III, выход 86%, т. пл. 193—195 $^\circ$  (из хлф.). Из осадка после обработки выделяют хлорид цистамин и цистамин (IV). При взаимодействии I с  $J_2$  в водно-спирт. р-ре также образуется III, выход 90,4% и цистамин, выделен в виде N,N-бис-(2,4-динитрофенил)-цистамин. Р-р 3,55 г III в 1,3 л  $CH_2Cl_2$  упаривают до 1,1 л и прибавляют 3,1 г  $I_2$  ( $N_2$ ). В течение 2,5 час. отгоняют 750 мл  $CH_2Cl_2$  с реакционной водой. Оставшийся р-р фильтруют через колонку с амберлитом IRC-50, получают 2,96 г неочищ. I, при хроматографировании которого из кислой  $Al_2O_3$  ( $C_6H_6$  +  $CHCl_3$ ) выделяют 295 мг I, цистамин и дицистамилушарин (V). При хроматографировании на кислой  $Al_2O_3$  V частично превращается в I. При действии IV на 1,3 г III в абс. спирте получают 13,5 мг V, т. пл. 186—189 $^\circ$  (из ацетона). Сообщение XIII см. РЖХим, 1960, № 5, 17953.

Л. Коган  
5ЖК337. Разделение алкалоидов при помощи газовой хроматографии. Lloyd H. A., Fales H. M., Nighet P. F., VandenHeuvel W. J. A., Wildman W. C. Separation of alkaloids by gas chromatography



J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 14, 3791 (англ.) — Метод газовой хроматографии применен для выделения, разделения и идентификации алкалоидов. Приведена таблица разделенных лупиновых, амариллисовых, маковых, индольных, стероидных и др. алкалоидов. Т. Платонова

**5Ж338. Изучение реакции между йодфеноловыми кислотами и алкалоидами. III. Алкалоиды, осаждаемые дийод-β-резорциловой кислотой, дийодсалициловой кислотой или метиловым эфиром дийод-β-резорциловой кислоты.** Fukamauchi Hisao, Enohara Ryuko, Uehara Mitsuko «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 11, 1398—1401 (японск.; рез. англ.).—В продолжение ранее проведенной работы (см. сообщения I и II, РЖХим, 1957, № 18, 60639) изучена способность к образованию аморфных или кристаллич. осадков при действии спирт. или диоксановых р-ров дийод-β-резорциловой к-ты (I) или дийодсалициловой к-ты (II) на ряд алкалоидов, содержащих хинолиновое, изохинолиновое, хинолиновое и хинуклидиновое, гидроиндолизинное и гидрокарбазольное, акридиновое или феназиновое кольца. Цинхолин и хинин дают положительную р-цию с I и II в 20%-ных спирт. и диоксановых р-рах, кроме того, осаждаются диоксановым р-ром метилового эфира I (III); хинидин, папаверин, берберин, стрихнин, бруттиин, акрифлавин, акрипол дают положительную р-цию с I и II в спирт. р-рах и с II в диоксановом р-ре, лоретин и гуанин дают положительную р-цию в диоксановом р-ре II, кроме того осаждаются при действии диоксанового р-ра III; йодатитат хиналидина осаждаются спирт. р-ром I, диоксановыми р-рами II и III; акридин желтый и феносафранин реагируют с спирт. диоксановыми р-рами I и II, йодатитат хинолина реагирует только со спирт. р-ром I, сульфатин и фенотиазин дают осадки только с диоксановым р-ром III. Пирролизон-2,1-метилпирролизон-2, кокаин, гомоатропин, скополамин, коллидин, этиловый эфир никотиновой к-ты, никотинамид, никотин, 2,2'-дициридид, пиперидин, нидол, метилтидолы, физиостигмин, хинолин, кофеин, гидрокодеин, морфин, этилморфин, этилкарбонат хинина, акридин, акридон, сульфатазол, тионин, антипирин, аминопирин, 1-фенилпиразолидон-3, имидазол, гистидин, пидокарпин, дифенилгидантоин, парабановая к-та, пастеразин, сульфадиазол, сульфамеразин, тиауразил, урацил, уридин, уридинавая к-та, тиамины, 3-амино-1,2,4-триазол, ксантин, теобромин, кофеин, адезин, алтеозин, гуанозин, гуаниловая к-та, фолевая к-та, рибофлавин, о-фенантролин и гексамин не осаждаются I, II или III. Изучались оптимальные условия в колич. пределы реакции. Л. Яновская

**5Ж339. Аконитовые алкалоиды. Сообщение 12. Структура дитерпенового алкалоида дельфинина.** Schneider Woldemar. Die Struktur des Diterpenalkaloids Delphinin. 12. Mitt. Aconitum-Alkaloide. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 6, 577—585 (нем.).—В статье обсуждается ф-ла строения дельфинина, предложенная Виснером (см. РЖХим, 1959, № 24, 86741; 1960, № 3, 9375). Сообщение XI см. РЖХим, 1960, № 17, 69671. Т. Платонова

**5Ж340. Синтез гомолога диоксифедрина.** Lespagnol Albert, Cuingnet Etienne. Synthèse d'un homologue de la dioxéphedrine. «Ann. pharmas. franc.», 1960, 18, № 6, 445—453 (франц.).—Описан синтез гомолога диоксифедрина — 2-этиламино-1-(3',4'-диоксифенил)-пропаиол-1 (I): путем конденсации вератрола (II) с  $C_2H_5COCl$  (III) в присутствии  $AlCl_3$  получают 3,4-диметоксипропиофенон (IV), IV при действии на него  $Br_2$  дает 2-бром 3,4'-диметоксипропиофенон  $C_{11}H_{13}BrO_2$  (V), конденсацией которого с  $C_2H_5NH_2$  получают 2-этиламино-3',4'-диметоксипропиофенон (VI), VI при гидрировании с Pt (из  $PtO_2$ ) дает 2-этиламино-1-(3',4'-диметоксифенил)-пропаиол-1 (VII). При гидролизе  $HBr$  (к-той) VI дает 2-этиламино-3',4'-диок-

сипропиофенон (VIII), который при гидрировании Pd/C дает I. Второй путь получения VI заключается в конденсации II с 2-этиламинопропионитрилом (IX) в кетинин, который гидролизуют в VI. При охлаждении льдом к 133,5 г  $AlCl_3$  в 400 г  $CS_2$  прибавляют по каплям при перемешивании р-р 138 г II в 92,5 г III (0°, +5°), прибавление проводят в течение 2 час., оставляют на ~18 час. при ~20°,  $CS_2$  сливают, к остатку прибавляют 500 мл смеси воды со льдом. Извлекают 150 мл  $C_6H_6$ , бензольный экстракт встряхивают с 200 мл 10%-ного р-ра NaOH, сушат  $Na_2SO_4$ , отгоняют  $C_6H_6$  в вакууме, остаток перегоняют в вакууме, IV перегоняется при 188°/20 мм, медленно закристаллизовывается, т. пл. 57,5°, выход 118 г. Аналогично получают IV, пользуясь  $C_6H_6$  вместо  $CS_2$ . 97 г IV в 300 мл эфира кипятят до растворения, прибавляют 80 г  $Br_2$  в течение 40—45 мин., кипятят 10 мин., эфир отгоняют, прибавляют 500 мл циклогексана и кипятят на водяной бане для удаления  $HBr$ . Оставляют кристаллизоваться при охлаждении 18 час. при +10°, фильтруют, промывают кристаллы 2 раза по 50 мл циклогексана, насыщенного  $CH_3OH$ , получают 112 г V, т. пл. 88° (из циклогексана), 130 г V в 250 мл  $CH_3OH$  с 187 г  $C_2H_5NH_2$  в воде (2,5 экв) встряхивают при ~20° до полного растворения, причем т-ра смеси поднимается до 40°, встряхивание прекращают и выдерживают еще 12 час. при 37°, выпаривают в вакууме на водяной бане до начала кристаллизации, охлаждают, к густой массе прибавляют 200 мл 30%-ного р-ра NaOH, масло извлекают 150 мл эфира, сушат 30 г  $K_2CO_3$ , отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 300 мл ацетона, пропускают через р-р  $HCl$  (газ) до появления оранжевой окраски, выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают 2 раза по 50 мл ацетона, получают 97 г хлоридата (XG) VI, из маточного р-ра выделяют еще 15 г XG VI, общий выход 86—88%, т. пл. 234° (разл.; из ацетона- $CH_3OH$ ); основание, т. кип. 144—145°/0,5 мм. 21,5 г VI в 100 мл абс. спирта гидрируют 2 часа с 1 г Pt (из  $PtO_2$ ) при 1 ат. После отгонки спирта масло плохо кристаллизуется, его растворяют в 100 мл ацетона и прибавляют р-р  $HCl$  (газ) в абс. спирте до кислой р-ции, оставляют на ~12 час. при 0°, получают 20 г XG VII, т. пл. 209° (из ацетона- $CH_3OH$ ). Свободное основание имеет т. пл. 31—82° (из циклогексана-диизопропилового эфира). Р-р 97 г VI в 300 мл 48%-ной  $HBr$  (предварительно освобожденный от  $Br_2$  пропусканием струи  $SO_2$ ) нагревают на воздушной бане, р-ция сопровождается выделением  $CH_2Br$ , который увлекает за собой  $HBr$ , кипятят 3 часа, оставляют р-р охлаждаться в токе  $CO_2$ , выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют 250 мл  $CH_3OH$ , 5 г угля, кипятят 5 мин., фильтруют под  $CO_2$ , прибавляют эфир, охлаждают, взбалтывают с  $NH_3$  (газом), выпадает осадок, который быстро отсасывают, промывают ацетоном и сушат, получают неочищ. VIII, его растирают со 100 мл воды (для отделения  $NH_4Br$ ), фильтруют, промывают 5 раз по 20 мл воды и 2 × 50 мл ацетона, высушивают в вакууме, получают 55 г VIII, т. пл. 177—178° (из водн.  $CH_3OH$  или  $n-C_3H_7OH$ ). 24 г VIII с 125 мл лед.  $CH_3COOH$  и 25 мл воды гидрируют 12 час. с 4 г 10%-ного Pd/C при 20—25° (1 ат). Р-р сгущают при 70° в вакууме, прибавляют 150 мл ацетона, при охлаждении пропускают  $HCl$  (газ), выпадает осадок, оставляют на 2 часа (0°), выделяют XG I, очищают, растворяя в  $CH_3OH$ , фильтруют, сгущают наполовину, осаждают эфиром, фильтруют, промывают ацетоном, выход 17 г XG, т. пл. 212—214° (разл.; из ацетона). К 186 г 38%-ного р-ра  $NaHSO_3$  при охлаждении и перемешивании прибавляют 22 г  $CH_3CHO$  (в течение 40 мин.) пока не растворится все и затем прибавляют 66 г 33%-ного р-ра  $C_2H_5NH_2$ , т-ра повышается до 60—65°, охлаждают до 35° и прибавляют 25 г  $NaCN$ . Смесь разделяется на три слоя, органич. слой и взвесь кристаллов в жидкости, кристаллы отжимают на холоду, маслянистый слой сливают, растворяют в 50 мл ацетона, прибавляют постепен-

но р-р 18 г HCl (газа) в 175 мл ацетона, выпадает ХГ IX, выход 30 г. К р-ру 60 г  $AlCl_3$  в  $C_6H_5NO_2$  (охлаждая) прибавляют 26,4 г IX до полного растворения, затем 27,6 г II и пропускают HCl (газ) 6 час., оставляют на 24 часа, прибавляют 200 г воды со льдом, кипятят 10 мин., оставляют медленно охлаждаться. В водн. фазе выпадают кристаллы, оставляют на ~12 час., отфильтровывают, промывают ацетоном, выделяют ХГ VI.

**5Ж341.** Разложение N-метил-3,4-диалкоксифедрин-ов соляной кислотой. Kawazu Mitsutaka. «Якугаку дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan», 1959, 79, № 10, 1335—1338 (японск.; рез. англ.).—При разложении N-метил-3,4-диокси-, N-метил-3,4-метиленидиокси- и N-метил-3,4-диметоксифедрин-ов (I, II, III) в качестве главных продуктов получены соответственно 3,4-диокси-, 3,4-метиленидиокси- и 3,4-диметоксифенилацетоны (IV, V, VI). Строение некоторых из этих продуктов подтверждено независимыми синтезами. 5 г хлоридата (ХГ) I кипятят 3 часа с 2 мл конц. HCl и 2 мл воды. Методом распределительной хроматографии на бумаге ( $CH_3COOH$ -бутанол-вода, 1:4:5, 20°, 16 час., проявляют  $FeCl_3$  и NaOH) в реакционном р-ре обнаружены  $\alpha$ -диметиламнино-3,4-диоксипропиофенон (VII) (*Rf* 0,44), IV (*Rf* 0,77) и два продукта неизвестной структуры (VIII и IX) с *Rf* 0,54 и 0,92. Из реакционного р-ра отгоняют в вакууме воду, остаток экстрагируют 300 мл эфира и получают IV, т. кип. 170—173°/0,3 мм. В остатке методом распределительной хроматографии на бумаге обнаружен IX. Нерастворимый в эфире продукт (1,2 г) нагревают с 10 мл спирта, разбавляют ацетоном и через несколько дней получают 0,5 г VII, т. пл. 105—106°. Маточный р-р очищают активированным углем и получают 1 г быстроосмоляющегося VIII, в УФ-спектрах которого обнаружены максимумы при 265 м $\mu$  (рН 5), 285 м $\mu$  (рН 11). Предполагается, что в структуре VIII содержится кольцо дибензозиклогептатриена. Метилирование  $CH_2N_2$  (из 1 г нитрозометилкофеина) в абс. эфире 0,4 г IV (~12 час.) приводит к VI, выход 0,3 г, т. кип. 127—128°/0,3 мм. 11 г 3,4-диметоксифенилуксусной к-ты с 2,7 г  $PCl_5$  нагревают на водяной бане 2 часа, по охлаждению прибавляют 100 мл абс.  $C_6H_6$  и отгоняют в вакууме р-ритель. Остаток в 20 мл эфира прибавляют по каплям при охлаждении к р-ру  $(CH_3)_2Cd$  (7 г  $CdCl_2$  и реактив Гриньяра из 1,6 г Mg + 10 г  $CH_3J$ ). Реакционный р-р нагревают 3 часа и после обычной обработки выделяют 6 г VI, т. кип. 127—128°/0,3 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 147—148° (из сп.). 7,8 г ХГ II кипятят 30 мин. с 6 мл конц. HCl и 6 мл воды. Из бензольной вытяжки получают 1,5 г V, т. кип. 120—122°/0,1 мм; ДНФГ, т. пл. 130° (из сп.); оксим, т. пл. 84—86° (из сп.). Водн. слой подщелачивают NaOH и экстрагируют  $C_6H_6$ , к остатку после упаривания бензольной вытяжки прибавляют насыщенный сухой HCl (газом) эфир, выделившиеся кристаллы растворяют в  $CH_3OH$ -ацетоне и получают 0,2 г ХГ 3,4-метиленидиокси- $\alpha$ -диметиламнинопропиофенона, т. пл. 236—238° (разл.). Из маточного р-ра эфиром осаждают 1,5 г ХГ псевдо-II, т. пл. 205—207°. Взвесь 10 г ХГ II в 40 мл  $CHCl_3$  нагревают на водяной бане 3 часа с 20 г  $SOCl_2$ , отгоняют в вакууме р-ритель и  $SOCl_2$ , к остатку для разложения  $SOCl_2$  прибавляют лед и затем 50 мл 20%-ной NaOH, р-р нагревают 10 мин. при 60°, эфирную вытяжку обезвреживают активированным углем и насыщают сухим HCl (газом), получают 4 г ХГ псевдо-II, т. пл. 208—210° (из  $CH_3OH$ -ацетона). 3,5 г ХГ псевдо-II кипятят 30 мин. с 2 г конц. HCl и 2 г воды,  $C_6H_6$  извлекают 0,3 г V, т. кип. 120°/0,1 мм, т. пл. 130°. Водн. слой подщелачивают NaOH, экстрагируют  $C_6H_6$  и получают 1,2 г ХГ V, т. пл. 212—214° (из сп.-ацетона). 5,8 г ХГ III кипятят 1 час с 2,5 г конц. HCl и 2,2 г воды,  $C_6H_6$  извлекают 2,5 г VI, т. кип. 130—133°/0,8 мм; ДНФГ, т. пл. 144—146° (из сп.). Из водн. слоя выделяют 1,5 г неизменного ХГ III,

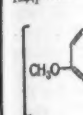
т. пл. 210—213° (из сп.-ацетона). Приведены данные ИК-спектров IV и УФ-спектров II, псевдо-II, V, VII, VIII.

**5Ж342.** Разложение ласиокарпиновой и эхимидиновой кислот соляной кислотой. Crowley H. C., Culvenor C. C. J. The decomposition of lasiocarpic and echimidinic acids in hydrochloric acid. «Austral. J. Chem.», 1960, 13, № 2, 269—276 (англ.).—Ласиокарпиновая к-та (I) конц. HCl при 100° в токе  $N_2$  расщепляется на  $CH_3CHO$ , диметилглицеринотетрагидро- $\gamma$ -к-ту (II) и  $\alpha$ -кето- $\beta$ -диметил- $\gamma$ -валеролактон. I 2 н. HCl при 100° в токе  $N_2$  медленно расщепляется на  $CH_3CHO$ , ацетон, II, (+)-2-метокси-4-метилпентанол-3 и 2-метилпентен-1-он-3. Эхимидиновая (макротомияновая) к-та (III) конц. HCl быстро расщепляется на  $CH_3CHO$  и II. Трахеантинговая и гелиотриновая к-ты, имеющие вторичную гидроксильную группу в  $\beta$ -положении к карбоксилу, не изменяются при кипячении с конц. HCl. Авторы объясняют возможность приведенных р-ций наличием в I и III третичной OH-группы в  $\beta$ -положении к  $COOH$ -группе.

**5Ж343.** Синтетические исследования в области индоловых алкалоидов. Сообщение III. Corsano Stefano, Algieri Salvatore. Ricerche sintetiche nel campo degli alcaloidi dell'indolo. Nota III. Ann. chimica, 1960, 50, № 1-2, 75—82 (итал.).—Взаимодействие триптамина (I) с  $HOOCCH_2CH_2COCOON$  (II) в среде  $CH_3COON$  (III) приводит к 1,2,3,5,6,11b-гексагидро-3-кето-11H-индоло-3,2-g-пирроколину (IV), который образуется также при декарбоксилировании 3-( $\alpha$ -карбоксилат)-3,4,5,6-тетрагидро- $\beta$ -карболин-3-карбоновой к-ты (V) (ср. Hahn G., Hansel A., Ber., 1938, 71, 2163). Восстановление IV  $LiAlH_4$  (VI) дает 3-дезоксо-IV (VII). Аналогично при взаимодействии I с  $HOOC(CH_2)_2COON$  (VIII) и последующем восстановлении VI получают 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидро-4-кетониндоло-2,3-a-пирроколин (IX) и 4-дезоксо-IX (X) соответственно (см. Reckhow D. A., Tarbell D. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4960). Показана идентичность VII соединению, которому ранее было ошибочно приписано строение производного индолонафтиридина (РЖХим, 1957, № 20, 66147). Р-р 2,1 г I и 2 г II в 65 мл III кипятят 5 час. в токе  $N_2$ , по охлаждению прибавляют 150 мл воды, получают 2,6 г IV, т. пл. 253—255° (из водн.  $CH_3OH$ ). Нагревают 0,15 г V в токе  $N_2$  при 185° до окончания декарбоксилирования, получают IV, т. пл. 247—252°. К р-ру 0,965 г IV в 130 мл тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляют 2,5 г VI в 100 мл ТГФ, перемешивают 1 час на холоду и 3 часа при кипячении, прибавляют еще 1,5 г VI и кипятят 16 час. По охлаждению обрабатывают влажным ТГФ, фильтруют, фильтрат высушивают и упаривают. Остаток растворяют в этилацетате, трижды встряхивают с 1 н. HCl, водн. р-р подщелачивают конц.  $NH_4OH$ , получают 0,69 г VII, т. пл. 172,5—173,5° (из водн.  $CH_3OH$ ); йодметилат, т. пл. 212—214° (из абс. сп.). Из I и II в I и VIII в 40 мл лед. III получают 0,95 г IX, т. пл. 245—247,5° (из  $CH_3OH$ ), который при действии VI превращается в X, т. пл. 154—155° (из петр. эф. с т. кип. 30—50°); хлоридат, т. пл. 317—318° (разл.). Т-ры плавления исправлены. Приведены кривые ИК-спектров IV и IX. Сообщение II см. РЖХим, 1959, № 18, 64597.

**5Ж344.** Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение I. Окисление гармина селенитом ангидридом. Мнджоян А. Л., Агбалян С. Г. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиякан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.р.», 1960, 13, № 2-3, 207—210 (рез. арм.).—Окислением гармина (I)  $SeO_2$  в  $C_6H_5NO_2$  получен альдегид норгарминар-боновой к-ты (II) (К. 0,06 моля  $SeO_2$  в 200 мл  $C_6H_5NO_2$  при 180° прибавляют за 15 мин. 0,03 моля I в 450 мл горячего  $C_6H_5NO_2$ ). Через 30 мин. при 180° охлаждают до 35°, экстрагируют 10%-ной HCl (600 мл) и осаждают конц.  $NH_4OH$  II, который очищают через хлоридат,

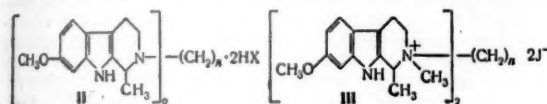
выход II 302%; хлоридат осаждают 218—219%; приводят 5Ж345 гармина диметилтетрагидро-Агбалян С. Г. мн. тег. АрмССР. (арм.).—В  $\alpha$ -поли-тетрагидро



типа (II) 0,02 моля получен т. пл. в 71,5, 254, 85,6, 265, 81,7, 260, 267; 3, С. 6, Cl, 64, 270; 9, С. работке 12—18 ч т. пл. в 260; 5, 8, 274; 9, С. 5Ж346 Ribbes thes of 1960, 79, тамина рекасе в 30 м. 7,8-дим-100 мл соль I с III удалю через а N- $\beta$ - (карбон Негрев 10 мин димето 228°. V 3 часа 20 мл лают II пятят бостип 206—2 на на N- $\beta$ - (322%, получ рина  $CH_3OH$  150 м. 86%, 0,5 г  $LiAlH_4$  190—

выход II 32,4%, т. пл. 193°; фенилгидразон, т. пл. 301—302°; хлоридат семикарбазона, т. пл. 220° (разл.); семикарбазон, т. пл. 238—239° (разл.); пикрат, т. пл. 218—219°; хлоридат, т. пл. 212—214° (разл.). Для II приведен ИК-спектр.

Л. Аксанова  
5Ж345. Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение II. Синтез симметричных  $\alpha,\omega$ -полиметилден-бис-четвертичных аммониевых солей Ру-N-тетрагидрогармина. Миджоян А. Л., Ароян А. А., Агбалян С. Г. «Айканан ССР Гитутюннери Академиа тегекагир. Кимикан гитутюннери, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2-3, 211—215 (рез. арм.).—Взаимодействием тетрагидрогармина (I) с  $\alpha,\omega$ -полиметилдендиформидами синтезированы дигалоидидраты типа (II), а также четвертичные основания

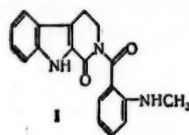


типа (III). При кипячении (18—20 час.) 0,05 моля I и 0,02 моля  $\alpha,\omega$ -полиметилдендиформида в 150 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  получены II (приведены л, X, выход II в % и его т. пл. в °C): 1, Br, 75,6, 221; 2, Br, 80,3, 253—255; 3, Br, 71,5, 254; 4, Br, 68,9, 280; 5, Br, 71,1, 220—221; 6, Br, 85,6, 265; 7, Br, 69,7, 266—267; 8, Br, 84,8, 220; 9, Br, 81,7, 260; 10, Br, 90, 225; 1, Cl, 65,3, 223; 2, Cl, 63,7, 235—267; 3, Cl, 61,1, 260; 4, Cl, 54,8, 254—255; 5, Cl, 38,7, 250; 6, Cl, 64,5, 248—250; 7, Cl, 50,8, 210—215; 8, Cl, 54,1, 268—270; 9, Cl, 50,3, 198—200; 10, Cl, 70,6, 263—265. При обработке 2 г II в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  4 мл  $\text{CH}_3\text{J}$  (кипячение 12—18 час.) получены III (приведены л, выход в %, т. пл. в °C): 1, 95,1, 195; 2, 94, 8, 255; 3, 92,6, 262; 4, 95, 260; 5, 87,4, 232; 6, 86, 2, 248; 7, 87,8, 270; 8, 90,4, 272—274; 9, 86,7, 274; 10, 91, 267—268.

Л. Аксанова  
5Ж346. Опыты по синтезу гексадегидроохимбанов. Ribbens C., Nauta W. Th. Experiments on the synthesis of hexadehydrochimbanes. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 8, 854—865 (англ.).—При конденсации триптамина (I) с изокумаринами получены 15,16,17,18,19,20-гексадегидроохимбан (II) и 18,19-диметокси-II. 1,5 г I в 30 мл буферного р-ра (рН 6,6) прибавляют к р-ру 7,8-диметоксизокумаринкарбоновой-3 к-ты (III) в 100 мл буферного р-ра. Через 3 часа при 20° получают соль I с III, выход 85%, т. пл. 195—196,5°. 4 г соли I с III прибавляют к 60 мл пиридина, кипятят 3 часа, удаляют р-ритель, прибавляют 2 г. NaOH, фильтруют через активированный уголь, подкисляют, получают N-[ $\beta$ -(3-индолил)-этил]-7,8-диметоксизокарбостирил-карбоную-3 к-ту (IV), выход 84%, т. пл. 249,5—250°. Нагревают 1,25 г IV с 0,1 г Si-порошка в токе  $\text{N}_2$  10 мин. при 230°, получают N-[ $\beta$ -(3-индолил)-этил]-7,8-диметоксизокарбостирил (V), выход 50%, т. пл. 225—226°. V с выходом 30% получен также при кипячении 3 часа 0,35 г I и 0,4 г 7,8-диметоксизокумарина в 20 мл диметилформамида. К 500 мл пиридина прибавляют 190 г изокумаринкарбоновой-3 к-ты и 19 г I, кипятят 6 час., выделяют N-[ $\beta$ -(3-индолил)-этил]-изокарбостирил-карбоную-3 к-ту (VI), выход 57%, т. пл. 206—207° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Смесь 9,7 г VI с 0,2 г Si-порошка нагревают 15 мин. при 245° в токе  $\text{N}_2$ , получают N-[ $\beta$ -(3-индолил)-этил]-изокарбостирил (VII), выход 22%, т. пл. 151—153° (из бал.). VII, т. пл. 138—144°, получен также при кипячении 4 часа 200 мг изокумарина с 220 мг I в 10 мл ксилола. К 0,5 г VII в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 50 мл 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кипятят 30 мин. Затем прибавляют 100 мл воды, упаривают до объема 150 мл, охлаждают, получают 21-кето-II (VIII), выход 86%, т. пл. 245—246° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При восстановлении 0,5 г VIII в 60 мл тетрагидрофурана (ТГФ) 0,39 г  $\text{LiAlH}_4$  в 15 мл эфира получен II, выход 88%, т. пл. 190—193° (из 65%-ного оп.). II с выходом 85% получен

также при восстановлении VII  $\text{LiAlH}_4$ . 300 мг VII в 30 мл ТГФ кипятят 3 часа с 39 мг  $\text{LiAlH}_4$  в 1,5 мл эфира в токе  $\text{N}_2$ , выделяют исходный VII, выход 87%. Восстанавливают 400 мг V в 120 мл ТГФ 390 мг  $\text{LiAlH}_4$  в 15 мл эфира, получают 18,19-диметокси-II, выход 47%, т. пл. 174—175° (из водн. ацетона). Приведены УФ-спектры V, VII, VIII и ИК-спектры II и 18,19-диметокси-II.

Л. Аксанова  
5Ж347. Структура и синтез ретсинина (оксиеводи-аминна). Pachter Irwin J., Suld G. The structure and synthesis of rhesinine (hydroxyevodiamine). «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 9, 1680—1682 (англ.).—Предложено и подтверждено синтезом строение ретсинина (I). К 5 г 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидропирид-[3,4-b]-индола в 120 мл толуола прибавляют 3 мл  $\text{POCl}_3$ , кипятят 15 мин., прибавляют 7,5 г метилового эфира N-метилантралиловой к-ты, кипятят 2,5 часа, толуол отгоняют, остаток обрабатывают  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$ , выделяют хлоридат ангидро-I  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OCl}$  (II), выход 68%, т. пл. 238° (из сп.). II обрабатывают  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CHCl}_3$ , хлороформный р-р упаривают, разбавляют 80%-ным спиртом, при стоянии кристаллизуется I, т. пл. 196°. Гидрируют 2,3 г I в 100 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$



с 65 мг  $\text{PtO}_2$  (45 мин., 3,2 ат), выделяют 1,9 г dl-еводи-аминна (III)  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ , т. пл. 275—277° (вспенивается при 269°). ИК- и УФ-спектры последнего идентичны спектрам природного III. Из 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , 1 г 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидропирид-[3,4-b]-индола и 1 мл пиридина синтезирован 2-бензоил-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидропирид-[3,4-b]-индол (IV), выход 0,9 г, т. пл. 266,5—267,5° (из хлф.-этилацетата). I и IV имеют близкие ИК-спектры.

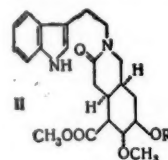
Л. Аксанова  
5Ж348. Синтетические исследования в группе алкалоидов гипотензивного действия. VI. Несколько замечаний к приготовлению алициклической составляющей при синтезе соединений резерпинного типа. Adlerová E., Bláha L., Borovička M., Ernest I., Jilek J. O., Kakáč B., Novák L., Rajšner M., Protiva M. Synthetische Versuche in der Gruppe der hypotensiv wirksamen Alkaloide. VI. Einige Bemerkungen zur Darstellung der alicyclischen Komponente bei der Synthese von Verbindungen des Reserpin-Typus. «Collect. Czechosl. Chem. Commun.», 1960, 25, № 1, 221—236 (нем.; рез. русск.).—В качестве промежуточного продукта для синтеза в-в типа резерпина получена *цис*-2-метокси-3-окси-7-оксо-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидронафтойная к-та (I) модификацией процесса Вудворда (РЖХим, 1959, № 4, 11957), исходя из  $\text{CH}_2=\text{CHCN}=\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ , т. кип. 50°/15 мм, последний синтезирован с выходом 62% этерификацией  $\text{CH}_2=\text{CHCN}=\text{CH}_2\text{COOH}$ . По другому способу (без выделения чистой к-ты) нагревают 2 часа при 50° малоновую к-ту с акролеином в пиридине с небольшим кол-вом гидрохинона при 50°, затем выдерживают 2 часа при 80°, заливают на лед и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят неочищ. к-ту в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 часа, выход 40,5%. Кипячением 8 час. этого эфира с бензохиноном в присутствии гидрохинона в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают метиловый эфир *цис*-5,8-диоксо-1,4,5,8,9,10-гексагидронафталинкарбоновой-1 к-ты  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (II), т. пл. 100—102°; неочищ. продукт загрязнен молекулярным соединением II с бензохиноном (2:1), т. пл. 87—90°, очистка от которого возможна только путем возгонки бензохинона в вакууме водоструйного насоса при 75°. Из р-ра II и гидрохинона в *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  выпадает молекулярное соединение этих в-в  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ , т. пл. 125—126,5°. При встряхивании 4 часа с диметил-



сульфатом и  $\text{NaHCO}_3$  в водн. ацетоне II дает метиловый эфир 5,8-диокси-1,4-дигидронафтойной к-ты, т. пл. 169,5—171,5°. При перемешивании с изопропиломатом AI в  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  II дает после отгонки  $\frac{3}{4}$  кол-ва  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (в течение 1,5 часа) и упарки остатка в вакууме 1,8-лактон *цис*-5,8-диокси-1,4,5,8,9,10-гексагидронафтойной к-ты (III), выход 76%, т. пл. 120—121° (из бал. +  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). При проведении аналогичной р-ции с одновременной отгонкой образующегося ацетона (12 час.) образуется фенолоксид (вероятно, 8-окси-1,4-дигидронафтойная к-та)  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , т. пл. 184—186° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); эта же к-та возникает при кипячении (12 час.) III с изопропиломатом AI в бензоле и ацетоне; перемешиванием (1 час) этой фенолоксиды с диметилсульфатом в водн. щелочи в кипящей водяной бане получают продукт р-ции (вероятно, метиловый эфир 8-метокси-1,4-дигидронафтойной к-ты), т. пл. 43—44° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Действием  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  из III при 0—2° синтезируют 1,8-лактон *цис*-2,3-дибром-5,8-диокси-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафтойной к-ты (IV), т. пл. 174—175°. Из маточного р-ра от IV выделяют лактон *цис*-2-бром-3,5-эпокси-8-окси-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафтойной к-ты (V), т. пл. 129—130°, который можно получить также действием  $\text{Br}_2$  на III в  $\text{CH}_3\text{OH}$  по Вудворду (см. ссылку выше). Кипячением (15 мин.) с симм-коллидином в  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают лактон *цис*-3,5-эпокси-8-окси-3,4,5,8,9,10-гексагидронафтойной к-ты, т. пл. 124°, который при гидрировании над Pd соединяется  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , т. пл. 175°, а при стоянии с метанольным р-ром  $\text{CH}_3\text{ONa}$  образующий лактон *цис*-2-метокси-3,5-эпокси-8-окси-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафтойной к-ты, т. пл. 103—104°, который синтезируют также из IV аналогичным способом, выход 78%, или же из V по Вудворду. Гидрированием над Pd из этого лактона получают *цис*-2-метокси-3,5-эпокси-8-окси-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафтойную-1 к-ту, т. пл. 100—102°. При действии  $\text{Br}_2$  на III в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и кипячением (4 часа) с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  образуется наряду с вышеприведенным лактоном «метоксид» лактон  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , т. пл. 166°. Аналогично кипячением (3 часа) V с Na в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают «лактон  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ », т. пл. 265—267°. III ацетилируют  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в приливе в лактон *цис*-5-ацетокси-8-окси-1,4,5,8,9,10-гексагидронафтойной к-ты, т. пл. 97—98°, который с  $\text{Br}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  дает с выходом 68% лактон *цис*-2,3-дибром-5-ацетокси-8-окси-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафтойной к-ты, т. пл. 159—160° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Выдержкой (3 часа) III с  $\text{CrO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получают лактон *цис*-5-окси-8-окси-1,4,5,8,9,10-гексагидронафтойной-1 к-ты, т. пл. 128° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При гидрировании над Pd/C в  $\text{CH}_3\text{OH}$  III дает *цис*-5-оксидекалинкарбоную-1 к-ту, т. пл. 181—181,5° (из эф.). Аналогично V дает лактон *цис*-2-бром-3,5-эпокси-8-оксидекалинкарбоную-1 к-ты, т. пл. 102—104° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Действием  $\text{CrO}_3$  в 95%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при ~20° на 1,8-лактон *цис*-2-метокси-3,5-эпокси-6-бром-7,8-диоксидекалинкарбоную-1 к-ты синтезируют с выходом 87% лактон *цис*-2-метокси-3,5-эпокси-6-бром-7-окси-8-оксидекалинкарбоную-1 к-ты, т. пл. 163—166° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); после перемешивания (35 мин.) с Zn в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (35 мин. при 24°) лактон дает 70% I, т. пл. 204—206° (из ацетона-этилацетата), тогда как при размешивании при 16° (3 мин.) образуется *цис*-2-метокси-3,8-диокси-7-окси-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидронафтойная-1 к-та, т. пл. 178—182° (из ацетона-этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 183—186°. Кипячением (6 час.) I с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONa}$  возникает лактон *цис*-2-метокси-3-окси-7-окси-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидронафтойной-1 к-ты, т. пл. 175—178° (из ацетона). Приведены ИК-спектры полученных соединений. Сообщение V см. РЖХим, 1961, 2Ж318. Jan Kovář 5Ж349.

Синтетические исследования в группе алкалоидов гипотензивного действия. VII. Получение (±)-дезерпидина и (±)-изодезерпидина. Bláha L., Weichert J., Zváček J., Smolík S., Kakač B. Synthesische Versuche in der Gruppe hypotensiv wirksamer

Alkaloide. VII. Darstellung von (±)-Deserpidin und (±)-Isodeserpidin, «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 1, 237—244 (нем.; рец. русск.). — (±)-Дезерпидин и (±)-изодезерпидин синтезируют молифицированным методом Вудворда и Велюза из в-п, полученных способом, описанным в предыдущем сообщении (см. реф. 5Ж348). 19 г 1,8-лактона 2β-метокси-3,5-эпокси-6β-бром-7-окси-8α-окси-*цис*-декалинкарбоную-1α к-ты перемешивали с 25 г Zn-порошка в 180 мг смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (1:1), фильтрат после прибавления 20 мл пиридина нагревали 4 часа при 50—60°, р-ритель отгоняли в вакууме, остаток после упаривания и растворения в воде доводили насыщ. р-ром соды до pH 8—9, отфильтровывали, экстрагировали хлороформом и HCl (к-той), выделили 2β-метокси-3α-ацетокси-7-окси-Δ<sup>8</sup>-*цис*-окталинкарбоную-1α к-ту (I), выход 76,5%, т. пл. 215—217° (из воды и сп.), (в номенклатуре применены стереохимич. символы из химии стероидов). При помощи  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в дioxане получали метиловый эфир, выход 93%, т. пл. 135—136°. 10 г метилового эфира I встряхивали 10—12 час. с 1 г  $\text{OsO}_4$  и 1,77 г  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  до появления сине-фиолетовой окраски, прибавляли 4 г  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  и встряхивали 8 час., было получено 64,5% метилового эфира 2β-метокси-3α-ацетокси-5β,6β-диокси-7-окси-*цис*-декалинкарбоную-1α к-ты, т. пл. 169—171° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Диол дал при окислении йодной к-той, последующей этерификацией  $\text{CH}_2\text{N}_2$  и конденсацией с триптамином в основном по Вудворду (РЖХим, 1959, № 4, 11957) ацетоксипроизводное (II),  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CO}$  (IIa), выход 74%, т. пл.



215—217° (из хлф., эф.). На кипячением (2 часа) с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  был переведен в II ( $\text{R} = \text{H}$ ), выход 79,5%, т. пл. 223° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). I ( $\text{R} = \text{H}$ ) оставляли стоять в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_6$  с 3,4,5-триметоксibenzoилхлоридом ~12 час., затем нагревали при 45—55° 8 час., получили эфир II,  $\text{R} = 3,4,5$ -триметоксibenzoил (IIb), выход 91,5%, т. пл. 219—220° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который кипячением в токе  $\text{N}_2$  (2 часа) с  $\text{POCl}_3$ , упариванием и восстановлением  $\text{NaBH}_4$  в 90%-ном  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 20—25° перевели в (±)-изодезерпидин, т. пл. 217—218° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). (±)-Дезерпидин, т. пл. 202—203° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), получили из продукта взаимодействия IIb с  $\text{POCl}_3$ , который переводили в перхлорат, восстанавливали кипячением в смеси ацетона, тетрагидрофурана и воды в присутствии  $\text{HClO}_4$ , Zn-пылью, затем смесь перхлоратов разделяли кристаллизацией из спирта, из которого выпадает перхлорат (±)-дезерпидина, т. пл. 266—272°. Из маточных р-ров получают перхлорат (±)-изодезерпидина, т. пл. 242—250°. Кристаллизацией соли (±)-дезерпидина с (+)-камфорсульфонкислотой из  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают (последнее введение затравки) (—)-дезерпидин-(+)-камфорсульфонат,  $[\alpha]_D^{20} -70^\circ$  (с 1; хлф.), из него выделяют (—)-дезерпидин, т. пл. 229—231°,  $[\alpha]_D^{20} -136^\circ$  (с 0,5; хлф.). Из маточных р-ров выделяют (+)-дезерпидин-(+)-камфорсульфонат,  $[\alpha]_D^{20} +119^\circ$  (с 1; хлф.), из него получают (+)-дезерпидин, т. пл. 234—235°,  $[\alpha]_D^{20} +135^\circ$  (с 0,5; хлф.). Приведены данные по ИК-спектрам полученных соединений. J. Kovář 5Ж350.

Алкалоиды акуамма. Часть III. Ψ-акуаммин. Edwards P. N., Smith G. F. Akuamma alkaloids. Part III. Ψ-Akuammicine, «Proc. Chem. Soc.», 1960, June, 215 (англ.). — Показано, что Ψ-акуаммин (I), выделенный из *Picralima klaineana*, является р-декатом акуамминина (Ia). Последний превращают в

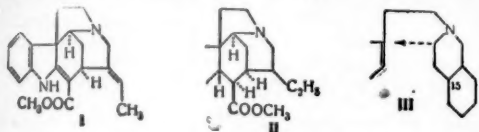
основани  
ному из  
дигидроп  
соответст  
ИК-спект  
тарtrate



раствори  
мой — ос  
± 10° (с  
тичны, с  
но, 16 я  
можност  
шем фи  
зюнную  
продолж  
в  $\text{CH}_3\text{OH}$   
рацемиз  
должна  
на плт  
оптичес  
анизм  
тистото  
I и Ia.  
рацию,  
рацию  
положе  
ние пр  
являет  
гугации  
цифиче  
тельно  
нидала  
нхлз  
РЖХим  
5Ж33  
nitida  
Je a n,  
Sur l'a  
(Аросе  
1960, J  
ное по  
лоид  
жено  
но дру  
т. пл.  
близ  
ахита  
торам  
лений  
химич  
ванны  
I (II)  
(III),  
УФ-с  
сильн  
глющ  
жени  
ной с  
ре I  
атмос  
к-та  
дейст  
прив  
атом  
стро  
индо

ridin and  
ompinas,  
-Дезерпи-  
филипро-  
получен  
ообщения  
окси-3,5-а-  
рбеновой-  
30 мг сме-  
осле при-  
50—60°  
упарива-  
р-ром со-  
вали хло-  
-3а-ацет-  
(I), вы-  
(в номе-  
из хими-  
получен  
10 г ме-  
1 г OsO<sub>4</sub>  
полетовой  
ли 8 час,  
токис-3а-  
карбон-  
дал при  
икацией  
овном по-  
спиропа-  
т. пд.

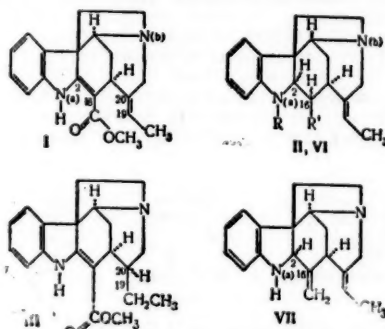
основание, идентичное соединению (II), синтезированному из альдегида Виланда — Гумлиха; 2,16- и 19,20-дигидропроизводные I, т. пд. 142—143° и 166—168°, и соответствующие производные Ia имеют идентичные ИК-спектры. При фракционной кристаллизации (+)-тартрата I из горячего CH<sub>3</sub>OH выделяют из хорошо



растворимой соли основание Ia, из плохо растворимой — основание (Ib), т. пд. 181—182,5°,  $[\alpha]_D^{20} + 720 \pm 10^\circ$  (с 0,24; CH<sub>3</sub>OH). ИК- и УФ-спектры Ia и Ib идентичны, смесь равных кол-в Ia и Ib дает I. Следовательно, Ib является оптич. антиподом Ia. Рассмотрены возможности рацемизации Ia при выделении, включающем фильтрование, разделение на основную и неосновную часть и хроматографию на нейтр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при продолжительном хранении в CH<sub>3</sub>OH, при кипячении в CH<sub>3</sub>OH или C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Показано, что во всех этих случаях рацемизация не происходит и что, следовательно, она должна протекать в растении. В последнем она должна идти с разрывом 7,3- и 5,16-связей с последующим оптически неспецифичным ресинтезом. Объясняя механизм рацемизации, авторы исходят из углеродно-азотистого скелета (III) как ранней стадии биосинтеза I и Ia. Если атом C<sub>(15)</sub> имеет тригональную конфигурацию, то восстановление его в тетраэдрич. конфигурацию перед переходом C-атома, находящегося в β-положении индольной системы, в четвертичное состояние приводит к двум конфигурациям: одна из них является оптически активной и при том общей конфигурацией индольных алкалоидов и Ia, другая, не специфическая, приводит к рацемату по C<sub>(15)</sub> и, следовательно, к I. Это согласуется с положением, что фенилаланин является предшественником в биосинтезе индольных алкалоидов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 84933.

**5Ж351.** Об акауминине, алкалоиде из *Picralima nitida* Stapf. (сем. Аросунасеae.) (сообщение 1). Lévy Jean, Le Men Jean, Janot Maurice-Marie. Sur l'akuuminine; un alcaloïde du *Picralima nitida* Stapf (Arosuncées). (Ier mémoire). «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 5, 979—981 (франц.).—Приведено дополнительное подтверждение строения акауминина (I), алкалоида из семян *Picralima nitida* Stapf, которое предложено раньше (РЖХим, 1958, № 3, 8126) и подтверждено другими авторами (1960, № 24, 96630). I (C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), т. пд. 186°,  $[\alpha]_D^{20} - 735^\circ$  (с 0,18; sp.), УФ-спектр очень близок к спектрам С-флуорокурарина, таберсонина и эхитамина. Подтверждение строения проведено авторами главным образом на основании изучения изменений УФ-спектра I, происходящих под влиянием его химич. превращений. Восстановление I амальгамированным Zn в разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100° приводит к дигидро-I (II), т. пд. 140°,  $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ$ , отличному от дигидро-I (III), получаемого при гидрировании I с Pt из PtO<sub>2</sub>. УФ-спектр II типичен для производных индолина, а сильное уменьшение уд. вращения и сдвиг полосы поглощения карбоксильной группы в нормальное положение показывает, что произошло гидрирование двойной связи в положении α к группировке сложного эфира I. При омылении II кипящим р-ром КОН в CH<sub>3</sub>OH в атмосфере N<sub>2</sub> образуется дигидроакаумининовая к-та (IV), которая трудно очищается. Длительное воздействие LiAlH<sub>4</sub> (на холоду) на суспензию IV в эфире приводит к дигидроакауминину, содержащему все атомы C скелета I, что подтверждает предполагаемое строение I—IV. Следовательно, I принадлежит к ряду индольных алкалоидов (IIA), образованных биогене-

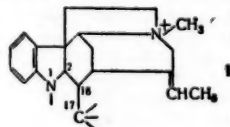
тически β-конденсацией (по терминологии Робянсова). Применяя нумерацию атомов C, принятую для IIA β-ряда, III следует обозначить 19,20-дигидро-I, а II 2,16-дигидро-I. При нагревании II с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O образуется аморфное в-во (V), спектры которого показывают, что ацетилированию подвергся атом N (a); восстановление V LiAlH<sub>4</sub> привело к кристаллич. в-ву (VI) C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, т. пд. 181°, в ИК-спектре которого отсутствуют полосы CO, сложного эфира и амида, что указывает на одновременное восстановление ацетамидной группы в N-этильную и COOCH<sub>3</sub>-группы в первичную спиртовую. На холоду LiAlH<sub>4</sub> не действует на I, но при длительном кипячении р-ра в эфире образуется в-во C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (VII), т. пд. 196°,  $[\alpha]_D^{20} - 105^\circ$ , пикрат, т. пд. 192—195°. УФ-спектр VII был типично индольным, а ИК-спектр показал появление новой двойной связи. Наличие водорода при N(a) у VII доказано образованием апетильного производного, т. пд. 215°. При гидрировании с Pt (из PtO<sub>2</sub>) VII присоединяет 2H<sub>2</sub>, что сопровождается удвоением содержания C—CH<sub>3</sub>-групп, отсюда следует,



II R = H, R' = COOCH<sub>3</sub>; VI R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>2</sub>OH

что при действии LiAlH<sub>4</sub> на I карбометоксильная группа не восстанавливается в первичную спиртовую, а превращается в метиленовую группу, вероятно, в результате дегидратации образовавшегося вначале первичного спирта 2,16-дигидроакаумининола, поэтому VII может быть назван ангидро-2,16-дигидроакаумининолом. К. Уткина

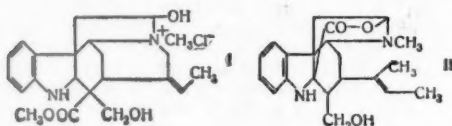
**5Ж352.** Об алкалоидах из калесбасс-кураре. XVII. Превращение ультракурина-A в С-курарин-III и ультракурин-B. Fritz Helmut, Meyer Heinz, Wieland Theodor. Über die Alkaloide aus Calebasen-Curare. XVII. Umwandlung von Ultracurin-A in C-Curarin-III und Ultracurin-B. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 633,



№ 1-3, 156—157 (нем.).—При нагревании (2 часа, 100°) ультракурина-A с ~6 н. HCl получены С-курарин-III и ультракурин-B (идентифицированы по хроматограмме, а также по УФ- и ИК-спектрам), что дает основание предложить частичную структуру ультракурина-A (I), в которой есть двойные связи в положениях 1—2 и 16—17 или только одна в положении 2—16. Сообщение XVI см. РЖХим, 1959, № 14, 49672. Л. Шахновский

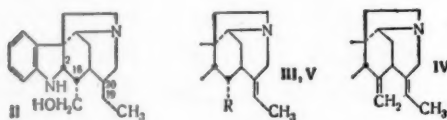
**5Ж353.** Структура эхитамина (дополнение). Chakravarti D. Mrs., Chakravarti R. N., Ghose R., Miss, Robinson Robert. The structure of echitamine. (Addendum). «Tetrahedron Letters», 1960, № 11, 25—26 (англ.).—Дополнительное рассмотрение данных

Конрой и сотрудников (РЖХим, 1960, № 19, 77511) и Чаттерджи (РЖХим, 1960, № 23, 92501) в связи с превращением хлорида эхитаминна (I) при каталитич. восстановлении в лактон эхитинолид  $C_{21}H_{26}O_5N_2$  (II). Этот лактон, в котором осталось три атома O, является результатом гидрогенолиза аллильной группировки I.



Сравнение свойств I и II приводит авторов к выводу, что  $-CH(OH)-$  группа в I должна располагаться по отношению к Nb в последовательности  $-CH_2CH(OH)N-(CH_2)_3C=CH(CH_3)-$ , в соответствии с чем предложены структурные ф-лы I и II. Л. Шахновский

5Ж354. Взаимоотношения между акуаминином и геиссохизолином. Janot Maurice-Marie, Le Men Jean, Le Hir Alain, Lévy Jean, Puisieux Francis. Relations entre akuammine et geissoschizoline. «C. r. Acad. sci.», 1960, 250, № 28, 4383—4385 (франц.).—Переход акуаминина (I) в геиссохизолин (II) подтверждает строение II. При восстановлении I и 2,16-дигидро-I (III R = COOCH<sub>3</sub>) LiAlH<sub>4</sub> получают бес-



кислородное производное (IV) и спирт (V) R = CH<sub>2</sub>OH соответственно. Гидрированием IV над Pt (из PtO<sub>2</sub>) получают 19,20-дигидро-IV (VI), т. пл. 182°,  $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$  (с 1,1; сп.), а гидрированием V получают II, идентифицированный в виде йодметилата (РЖХим, 1960, № 20, 81250). При обработке II KMnO<sub>4</sub> в ацетоне получают 2,16-дегидро-II, т. пл. 164°,  $[\alpha]_D^{20} - 362^\circ$  (пиридин), который при восстановлении Zn в разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дает смесь II и VI. При омылении III KOH в CH<sub>3</sub>OH, сопровождающемся эпимеризацией при C(16), получают к-ту, которую LiAlH<sub>4</sub> восстанавливают в равее описанный спирт (РЖХим, 1959, № 12, 42533). К. Старосельская

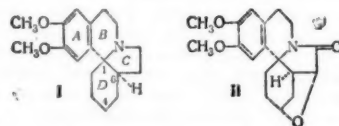
5Ж355. Выделение и строение кетоамида, образующегося при обмене никотина. McKennis Herbert, J. G. Bowman Edward R., Turnbull Lennox B. The isolation and structure of a ketoamide formed in the metabolism of nicotine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 15, 3974—3976 (англ.).—Кетоамид  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ , являющийся продуктом обмена никотина и котинина в организме собаки и человека, имеет строение  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CONHCH<sub>3</sub>. 13,89 г котинина вводили интравенозно 13 собакам (из расчета 100 мг/кг). Через 8 час. собирали мочу этих собак в кол-ве 4 л, подщелачивали до pH 8—9 конц. р-ром NH<sub>4</sub>OH и извлекали CHCl<sub>3</sub>. Р-тель упаривали, а из воды. р-ра остатка после хроматографирования на дауэкс-50 (H<sup>+</sup>-форма), затем дауэкс-21K (OH<sup>-</sup>-форма) выделили 325 мг I, т. пл. 114—116° (из бэл.), дает положительную пробу на энол с пиридиновой к-той; оксим  $C_9H_{10}O_2N_2$ , т. пл. 160—165° (из CH<sub>3</sub>OH); оксим  $C_9H_{10}O_2N_2$ , т. пл. 167,5—169° (разл.; из воды). Эта же к-та II получена при щел. гидролизе I. При бекмановской перегруппировке оксим II дал  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>COOH (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N), т. пл. 144—146°; пикрат, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, т. пл. 167—169°. Восстановление II по Кижнеру—Вольфу привело к  $\gamma$ -пиридил-3-масляной к-те

(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N), т. пл. 121—122° (из ацетона-сп.). Аналогичная обработка I привела к той же к-те. В. Шпанов

5Ж356. О никотиновых эфирах некоторых алкалоидов. Boucherle André, Alary Josette. Sur les esters nicotiniques de quelques alcaloïdes. «Bull. Soc. chim. France», 1960, № 6, 1222—1224 (франц.).—Действием хлорангидрида (I) или ангидрида никотиновой к-ты (II) на кодеин (III), этилморфин (кодетилла) (IV) и морфилатилморфин (фолькодин) (V) получены соответствующие никотиновые эфиры (НЭ). Установлено строение полученных из папаверина (VI) триметилпапаверолина (VII) и диметилпапаверолина (VIII) и синтезированы НЭ VIII. Смесь 60,5 г никотиновой к-ты (IX) и 300 г SOCl<sub>2</sub> кипятят 3 часа, получают 75 г хлорангидрата (XG) I. II получают по известному методу (Badgett C. O., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2231) из 24,2 г IX, 24 г SOCl<sub>2</sub> и 32 г К-соли IX с выходом 25,5 г II, т. пл. 119°. К р-ру 6 г III в 60 г пиридина прибавляют 9,75 г XG I (20—25°), оставляют на 8 час., выливают в 300 мл ледяной воды, нейтрализуют NaHCO<sub>3</sub> и получают 7,5 г НЭ III, т. пл. 134—135° (из сп.). К 6 г III прибавляют 11,4 г II при 125°, нагревают 1 час при 125—135° и получают 7,25 г НЭ III. Р-р 7 г XG IV в 60 г пиридина обрабатывают 9,75 г XG I, после нейтр-ции маслообразный остаток растворяют в 10 мл этилацетата и добавляют 2,55 г малеиновой к-ты, получают 3,8 г малеата НЭ IV, т. пл. 140—145° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} - 69^\circ$  (вода). 8 г V обрабатывают XG I, как обычно, и получают 6,17 г дималеата НЭ V, т. пл. 129—130°. Дималеат НЭ V получают также при действии II на 8 г V с выходом 10,75 г. Из 2,87 г дигидро-III и 4 г II получают 2,45 г НЭ дигидро-III, т. пл. 145°. 15 г XG VI нагревают 1 час при 195—200°, получают 9,75 г VII, т. пл. 245° (разл.). 3 г VII нагревают с 5 г KOH 1 час при 360°, выливают в воду, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>. Из экстракта получают диметоксизохинолин, т. пл. 95° (из хлф.), из водн. слоя экстракцией эфиром выделяют ванillinовую к-ту, т. пл. 210°. 15 г XG VI кипятят 9 час. с 75 мл конц. HCl, получают 12,3 г XG VIII, т. пл. 170°. XG VIII в водн. р-ре обрабатывают Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, выделяют диметоксизохинолин, т. пл. 97°, и протокатеховую к-ту, т. пл. 200°. 10,4 г XG VIII обрабатывают 25 г II, получают 7 г диникотинового эфира VIII, т. пл. 110—112°.

К. Старосельская

5Ж357. К стереохимии эритринанов. Mondon A., Hansen K. F., Zur stereochemie der Erythrinane. «Tetrahedron Letters», 1960, № 14, 5—8 (нем.).—Показано, что синтетич. 15,16-диметоксизитринан (I) (РЖХим, 1958, № 3, 8206; № 10, 32603; 1960, № 2, 5167) принадлежит к ряду 1,6-цис-эритринана. Катализатор гидрогенизации 7-окси-8-кето-4,15,16-триметоксизитринана-6 (ср. РЖХим, 1960, № 14, 57283) в присутствии Ni получен 7-окси-8-кето-4,15,16-триметоксизитринан, который при



обработке конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дал пентациклич. эфир — 8-кето-4,7-оксидо-15,16-диметоксизитринан (II). Существование II без значительной деформации циклов возможно только при цис-конфигурации по C(1) и C(6) и при допущении формы ванна для кольца D. Расщепление оксидного кольца II смесью (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O + n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl, протекающее без обращения конфигурации у C(6), и последующий гидролиз разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к смеси  $\Delta^3$  и  $\Delta^4$ -7-окси-8-кето-15,16-диметоксизитринанов, катализатор гидрогенизации которой с Pt получен известный 7-окси-8-кето-15,16-диметоксизитринан (III) (см. ссылку выше). Тозиат III действием NaJ в ацетоне и

последующ. 15,16-дим. I. Основн. работе I. считают, эритринан 5Ж358. ду 1,10-д. В. Тро monium diiodide. (англ.). ных сол. перидин. тности тропини. лия. ting W.



шиперид. перидин. 1933, 55. IV C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Soc., 19. гидриро. (Fin. 365); 1-вой к-т. 1-бензи. светил). 1926, 4. из хлор. Elvain водные. тод А. ного тр. декана. ля про. 0,005 г. Мето. ля 2-а. образо. мец. 0,1 мол. Получ. спирта. Получ. жител. ним. п. 277—2. Б, 1,5. ны R. выход. 22, 76. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl. 75, 25. 60; CH. А, 24. 235—2. МПД.

5Ж3. атроп. го. А. е ско. (итал. или с. зид т.



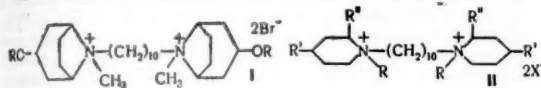
Аналоги.  
Шпанов  
алкалои-  
е. Sur les  
Bull. Soc.  
— Дейст-  
котиновой  
детилина)  
получе-  
9). Уста-  
(VI) три-  
веролена  
икотино-  
получают  
известному  
1947, 69,  
X с выхо-  
пиридина  
на 8 час,  
рализуют  
—135° (из  
нагрева-  
II. Р-р 7 г  
Г I, пос-  
оряют в  
вой к-ты,  
(из сп.),  
ак обыч-  
29—130°.

II на 8 г  
г II по-  
Г VI на-  
VII, т. пл.  
час при  
экстрак-  
из хлф.),  
ванили-  
9 час. с  
пл. 170°.  
выделяют  
теховую  
25 г II,  
пл. 110—  
слеская  
don A,  
не. «Tet-  
оказано,  
РЖХим,  
иннадле-  
прирова-  
а-6 (сп.  
получен  
рый при

8-кето-  
ствова-  
можно  
при до-  
ние ок-  
I, SO<sub>2</sub>Cl.  
C(6), и  
а смеси  
ов, ка-  
извест-  
I) (см.  
етоне и

последующим гидрированием с Pd превращен в 8-кето-15,16-диметоксипиритринан, восстановленный LiAlH<sub>4</sub> до I. Основываясь на полученных результатах, а также на работе Прелого (РЖХим, 1959, № 23, 82436), авторы считают, что все описанные до настоящего времени эритринаны относятся к *цис*-ряду. Л. Нейман

5Ж358. Бисаммониевые соли, родственные дийодиду 1,10-декаметиленбисатропиния. Donahoe Hugh B., Trotz Samuel I., Kimura Kazuo K. Bisammonium salts related to 1,10-decamethylenebisatropinium diiodide. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 1059—1062 (англ.).—Синтезирован ряд производных дичетвертичных солей 1,10-декаметиленбистропина (I) и 1,10-диперидинодекана (II), обладающих курарепоподобной активностью, аналогично дийодиду 1,10-декаметиленбистропиния (III). Производные тропина получают каталитич. гидрированием тропинона (Kleagle L. C., Harting W. H., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1608). N-метил-



пиперидин получают действием CH<sub>3</sub>O + HCOOH на пиперидин (IV) (Clarke H. T. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 4576); N-бензил-IV получают при обработке IV C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl (Hamilton T. S., Adams R., J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, 2263); 2-алкил-IV получают каталитич. гидрированием соответствующих производных пиридина (Finkelstein J., Elderfield R. C., J. Org. Chem., 1939, 4, 365); 1-метил-4-оксис-IV получают из N-метилхелидамой к-ты (Mills W. H. и др., J. Chem. Soc., 1927, 2622); 1-бензил-4-оксис-IV получают из бензил-ди-(β-карботоксисетил)-амин (McElvain S. M., J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2179); 1-метил-4-пиперидилбензоат получают из хлоридрата 1-метил-4-оксис-IV (Bolyard N. W., McElvain S. M., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 922). Производные I и II получают следующими методами. Метод А. Смесь 10 мл абс. спирта, 0,025 моля производного тропина или N-алкил-IV и 0,11 моля 1,10-дигалоиддекана кипятят в течение 4—24 час. Метод Б. 0,01 моля производного тропина или N-алкил-IV нагревают с 0,005 моля 1,10-дигалоиддекана (100°, 1,5—14 час.); Метод В. Смесь 0,01 моля 1,10-дигалоиддекана с 0,06 моля 2-алкил-IV и 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят до прекращения образования бромидрата 2-алкил-IV, полученный замещ. 1,10-диперидинодекан (0,005 моля) кипятят с 0,1 моля CH<sub>3</sub>I в 10 мл абс. спирта в течение 17—22 час. Полученные производные I и II кристаллизуют из спирта или смесей CH<sub>3</sub>OH + эфир и *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + эфир. Получены производные I [приведены R, метод, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °C, миним. парализующая доза (МПД) в мг/кг]: H, A, 4, 60, 277—277,5, 60; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, B, 1,5, 50, 272, 15; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHONCO, B, 1,5, 21, 222, 20. Получены производные II (приведены R, R', X, метод, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °C, МПД в мг/кг): CH<sub>3</sub>, H, H, B, A, 22, 78, 252—254, 60; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, H, B, A, 24, 80, 243, 80; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, H, H, J, A, 24, 16, 195, 9; CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, J, B, 17, 75, 253—259, 80; CH<sub>3</sub>, H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, J, B, 22, 70, 250—250,5, 60; CH<sub>3</sub>, OH, H, B, B, 14, 75, 246, 80; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, OH, H, J, A, 24, 40, 203,5—204,5, 20; CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>, H, B, A, 17, 75, 235—236,5, 10. МПД III — 8 мг/кг, МПД III — 8 мг/кг, МПД α-тубокураринхлорида — 2 мг/кг.

К. Старосельская

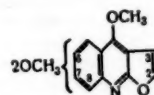
5Ж359. Действие гидразина и арилгидразин на атропин и скополамин. Ridi Mario, Rapini Pietro. Azione della idrazina e di arilidrazina sopra atropina e scopolamina. «Ann. chimica», 1960, 50, № 1-2, 67—74 (итал.).—При действии N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (I) на атропин (II) или скополамин (III) образуются тропин (IV), гидразид троповой к-ты (V, VI к-та) и 4-фенилпирозолоп-5

(VII) или V и VII соответственно. Действие же C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NHNH<sub>2</sub> (VIII) или *n*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHNH<sub>2</sub> (IX) на II приводит лишь к IV, а также к 1-фенил-VII (X) или 1-(*p*-этоксифенил)-VII (XI) соответственно, но не дает фенилгидразида (XII) и 2-этоксифенилгидразида VI (XIII), которые, как и V, могут быть получены действием соответствующих гидразидов на VI. Смесь 3 г I и 1 г II кипятят 2 часа и после упаривания избытка I исчерпывающе экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, из экстракта упариванием, обработкой водой и нейтр-цией разб. HCl выделяют VII, выход 4—5%, т. пл. 228—230° (из воды) [VII получен также нагреванием (30 мин.) на водяной бане эквимольных кол-в I и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XIV)], а из нерастворившейся в CHCl<sub>3</sub> части выделен V, выход 70—75%, т. пл. 180—182° (из воды) [V получен также р-цией VI с I (125°, 2 часа)]. Водн. р-р после выделения VII подкисляют HCl и обрабатывают HgCl<sub>2</sub>, получают IV·HCl·6HgCl<sub>2</sub> (XV), т. пл. 246° (из воды). Взаимодействие 1 г III·HCl с 4 г I (2 часа при 125°) приводит к V (выход ~50%) и VII (низкий выход). Смесь 3 г II и 4,7 г VIII нагревают 2 часа (170°), добавляют 50 мл воды, после концентрирования и подкисления получают X, т. пл. 204° (из сп.), обработка водн. маточного р-ра дает XV. К продукту взаимодействия II с IX прибавляют 5 мл 10%-ного KOH, обработка, аналогичная вышеописанной, дает XV и XI (т. пл. 238—240° (из воды), получен также взаимодействием (20 мин. при 110°) XIV с IX). Нагревают 2 г VI и 3 г VIII (2 часа при 170°), получают XII, т. пл. 171° (из CH<sub>3</sub>OH); аналогично взаимодействие VI с IX дает XIII. Нагревание V выше т-ры плавления (~20 мин.) приводит к в-ву [т. пл. 248° (из диоксана)] с предполагаемым строением [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=CH<sub>2</sub>)CONH—]. Ю. Берлин

5Ж360. Фурухинолины. XX. Алкалоиды из листьев *Ruta graveolens* L. и синтез дигидрококузагинина. Ohta Tatsuo, Mori Yo, Noda Chiaki, Aoki Toru. Furoquinolines. XX. Alkaloids of the leaves of *Ruta graveolens* L. and synthesis of dihydrokokusaginine. «Chem. and Pharmac. Bull.», 1960, 8, № 5, 377—379 (англ.).—Из листьев *Ruta graveolens* выделены скимманин (I) и кокузагинин (II). Последний при гидрировании превращается в 2,3-дигидро-II (III), идентичный 4,6,7-триметоксис-2,3-дигидрофурано-[2,3-*b*]-хинолину. III получен

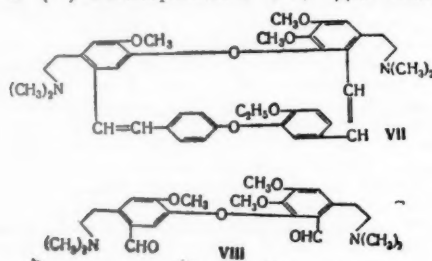
I OCH<sub>3</sub>, у C(7) и C(8)

II OCH<sub>3</sub>, у C(6) и C(7)



из 4,6,7-триметоксис-3-(2-этоксизетил)-карбостирила (IV) после циклизации с полифосфорной к-той. Около 1 кг сухих листьев экстрагировали CH<sub>3</sub>OH. Выделенную сумму алкалоидов хроматографировали на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в бензольном р-ре, получено 0,1 г I и 0,1 г II. Р-р 0,15 г II в спирте гидрировали с Pt (из PtO<sub>2</sub>), получено 34 мг III, т. пл. 173° (из смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-петр. эф.); пикрат, т. пл. 229° (из сп.). Смесь 12 г метил-6-аминовератрата и 7,5 г 4-этоксимасляной к-ты кипятят 20 час. при 200—210°. Получено 8,1 г метил-6-(4-этоксизетил)-вератрата (V), т. пл. 64—65° (из петр. эф.). 6,7-диметоксис-3-(2-этоксизетил)-4-оксикарбостирил (VI) получен из V ранее описанным методом (см. РЖХим, 1954, № 13, 32454), т. пл. 206—208° (из CH<sub>3</sub>OH), при этом была получена также 6-(4-этоксизетил)-вератровая к-та, т. пл. 143—145° (из CH<sub>3</sub>OH). О-ацетат-VI, т. пл. 240—242° (из CH<sub>3</sub>OH), 1,18 г VI, 11,8 мл POCl<sub>3</sub> кипятят 2 часа, получен 2,4-дихлоро-6,7-диметоксис-3-(2-этоксизетил)-хинолин, т. пл. 138—139° (из сп.). 0,5 г VI суспендировали в эфире, прибавили избыток CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, выделен IV, т. пл. 180—181° (из сп.). 0,12 г IV, 3 г полифосфорной к-ты нагревали 2 часа при 120—130°, получен III, т. пл. 173° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-петр. эф.); пикрат, т. пл. 229°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 16, 65585. Т. Платонова

**5Ж361. Строение пикнаммина.** Bruchhausen F. v., Aguilar-Santos G., Schäfer C. Die Konstitution des Pycnamins. «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 8, 785—795 (нем.).—Установлено строение нового алкалоида бербанинового ряда — пикнаммина (I) (о-деметилянтамина). Положительная р-ция с реактивом Миллона и изучение продуктов разложения О-этилпикнаммина (II) показывают, что OH-группа в молекуле I находится в 13'-положении. Взаимодействие I с Na в жидком NH<sub>3</sub> приводит к расщеплению молекулы по дифенилэфирной связи и дает (—)-N-метилкокларин (III) и (—)-О-этилармепаин (IV). Для выяснения



строения IV синтезируют 4,4'-диметокси-5-этоксис-2-(β-диметиламиноэтил)-стильбен (V) и 4,5-диметокси-4'-этоксис-2-(β-диметиламиноэтил)-стильбен (VI), идентичный метину, полученному из IV. При гофмановском разложении II получают бис-стильбеноевое основание (VII) с незначительным выходом, что авторы объясняют взаиморасположением атомов C<sub>(1)</sub> и C<sub>(6)</sub> в молекуле II, препятствующим распаду (РЖХим, 1955, № 4, 5714). При озонлизе VII выделяют диаминодиальдегид (VIII) и 3,4'-диформил-8-этоксидифенилоксид (IX); последний идентифицирован окислением в 8-этоксидифенилоксидикарбоновую-3,4'-к-ту (X), которую получают также синтетически. Следовательно, I, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —283°, имеющий два левовращающих асимметр. атома является диастереоизомером бербанина (Ia), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +106°, обладающего право- и левовращающимися асимметр. центрами. Р-р 7 г I в 150 мл спирта обрабатывают 200 мл эфирного р-ра CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub> [из 15 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(NO)CONH<sub>2</sub>], смесь выдерживают ~12 час., р-ритель отгоняют, остаток в 300 мл 1%-ной HCl подщелачивают NH<sub>3</sub>, экстрагируют 750 мл эфира, экстракт промывают 2%-ным р-ром NaOH, водой, концентрируют до 200 мл, получают II, выход 82%, т. пл. 218—220°. К р-ру 3,12 г II в 75 мл абс. толуола прибавляют 500 мл жидкого NH<sub>3</sub> и добавляют при перемешивании в течение 30 мин. 1,46 г Na. Смесь оставляют на ~12 час., прибавляют 250 мл воды и экстрагируют 250 мл эфира (3 раза). Водн. слой нейтрализуют 10%-ной HCl, подщелачивают NaHCO<sub>3</sub> и экстрагируют эфиром. Р-ритель отгоняют, получают III, выход 1,54 г, т. пл. 176—177° (из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —69,6° (с 1,08; CHCl<sub>3</sub>). Эфирный р-р (см. выше) экстрагируют 500 мл 2%-ной HCl, кислый экстракт подщелачивают р-ром NaOH, экстрагируют 500 мл эфира (3 раза), получают IV, выход 1,44 г, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —86,9° (с 5,76; CHCl<sub>3</sub>). Смесь 1,4 г IV, 10 мл ацетона, 2 мл CH<sub>3</sub>I кипятят 2 часа, получают йодметилат (ИМ) IV (XI), т. пл. 193—195°. Р-р 1,7 г XI в 100 мл теплой воды помещают в ионообменник и промывают водой до отрицательной р-ции с реактивом Мауэра. Вода. р-р концентрируют в вакууме до 75 мл, прибавляют к нему 50 мл 30%-ного р-ра NaOH, смесь кипятят 10 мин., выделившееся масло декантируют, р-р кипятят еще 60 мин. и экстрагируют эфиром. Масло и остаток после удаления эфира растворяют в горячей 2%-ной HCl, выделившееся кристаллы отделяют, растворяют в 300 мл воды, обрабатывают NH<sub>3</sub>, экстрагируют 150 мл эфира (3 раза), экстракт концентрируют до объема 10 мл и прибавляют 20 мл петр. эфира, т. кип. 30—50°, полу-

чают VI, выход 0,375 г, т. пл. 76°. Смесь 50 г этилпикнаммина, 50 г CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 200 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 25 г CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> кипятят 2 часа. Реакционную смесь выливают при перемешивании в 1,5 л ледяной воды, получают 3-метокси-4-этоксис-ω-нитростирол (XII), выход 61%. К р-ру 5 г LiAlH<sub>4</sub> в 100 мл абс. тетрагидрофурана (ТГФ) прибавляют 10 г XII в 100 мл ТГФ, смесь кипятят 1 час, прибавляют постепенно 5 мл воды и 50 мл 30%-ного р-ра NaOH. Р-ритель декантируют, остаток промывают ТГФ. Экстракты ТГФ соединяют, р-ритель отгоняют, получают β-(3-метокси-4-этоксифенил)-этиламин (XIII), выход 76%, т. кип. 117—120°/1 мм. Р-р 6 г XIII и 5,2 г п-метоксифенилуксусной к-ты в 100 мл ксилола кипятят до окончания выделения воды, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 100 мл CHCl<sub>3</sub>, экстракт промывают 2%-ной HCl и 2%-ным р-ром NaOH, р-ритель удаляют, получают N-(п-метоксифенил)-β-(3-метокси-4-этоксифенил)-этиламин (XIV), выход 51%, т. пл. 109° (из CH<sub>3</sub>OH). К р-ру 2,38 г XIV в 30 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют медленно при 0° 6,5 г PCl<sub>5</sub>, смесь оставляют на 3—4 часа при 0° и на 4 дня при ~20°, прибавляют 20 г льда, CHCl<sub>3</sub> отгоняют в вакууме, остаток подщелачивают р-ром NaOH и экстрагируют эфиром, получают 1-(п-метоксифенил)-6-метокси-7-этоксис-3,4-дигидроизохинолин (XV), выход 2,2 г. Смесь 2,2 г XV, 20 мл ацетона и 3 мл CH<sub>3</sub>I кипятят 2 часа, упаривают досуха, к остатку в 30 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют избыток NaNH<sub>2</sub> и оставляют на 1 час. К смеси прибавляют 400 мл 2%-ной HCl, обрабатывают NH<sub>3</sub> и экстрагируют эфиром. Р-ритель отгоняют, к остатку (2 г) в 20 мл ацетона прибавляют 5 мл CH<sub>3</sub>I, смесь выдерживают несколько час., р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 250 мл теплой воды и очищают по анионите (р-ритель вода), р-р концентрируют до 250 мл, прибавляют 100 мл 70%-ного р-ра NaOH, смесь кипятят 1 час, выделившееся основание растворяют в разб. HCl, обрабатывают NH<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром, экстракт концентрируют, получают V, выход 0,728 г, т. пл. 84°. 29,2 г п-этоксифенилуксусной к-ты и 40 г гомовератриламины кипятят в 500 мл абс. ксилола, олнопренно отгоняя выделившуюся воду. Р-р концентрируют до 150 мл, выделившийся при охлаждении осадок отделяют, промывают петр. эфиром, т. кип. 30—50°. получают N-(п-этоксифенил)-гомовератриламину (XVI), выход 84,5%, т. пл. 101° (из разб. CH<sub>3</sub>OH). Смесь 30 г XVI, 180 мл абс. толуола и 120 г POCl<sub>3</sub> кипятят 2 часа, р-ритель декантируют, остаток в воде подщелачивают р-ром NaOH и экстрагируют 500 мл эфира, экстракт концентрируют до 100 мл, получают 1-(п-этоксифенил)-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (XVII), выход 90%, т. пл. 86°. К р-ру 25,5 г XVII в 50 мл ацетона прибавляют 25 мл CH<sub>3</sub>I, смесь кипятят 2 часа, р-ритель отгоняют, остаток 35 г. 350 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 350 мл воды, 350 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 175 г амальгамированного Zn/Cd нагревают 5 час., к смеси прибавляют еще 175 г амальгамированного Zn/Cd и кипятят 2 часа, горячий р-р фильтруют, металл промывают кипящей водой и CH<sub>3</sub>COOH 2 раза. К соединенным фильтратам прибавляют конп. NH<sub>3</sub>, выделившееся основание экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, получают (±)-О-этилармепаин (XVIII), выход 22,5 г. Из 22,5 г XVIII аналогично (см. выше) через ИМ, т. пл. 193—195°, получают VI, выход 40 г, т. пл. 76°. Р-р 5 г Ia в 75 мл CH<sub>3</sub>OH обрабатывают эфирным р-ром CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub> [из 12,5 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(NO)CONH<sub>2</sub>], получают о-этилбербанин (XIX), выход 67%, т. пл. 109°. Р-р 2 г XIX в 60 мл абс. толуола обрабатывают 500 мл жидкого NH<sub>3</sub> и 1,47 г Na (см. выше), выделяют 0,86 г нефенольного основания, при разложении ИМ, полученного из него, выделяют VI, т. пл. 76°. Смесь 5 г II, 50 мл ацетона и 5 мл CH<sub>3</sub>I кипятят 2 часа, получают 6,5 г ИМ (XX). При гофмановском разложении XX описанным выше способом получают VII, выход 6%, т. пл. 158° (из эф.-петр. эф., т. кип. 30—50°). После удаления хлоргидрата VII из со-

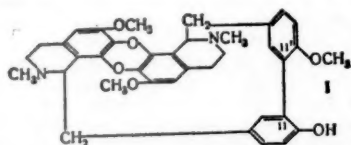
ляноксис...  
то в-ва,  
20 мл 0,1  
ток O<sub>2</sub> 10  
ром, экск  
форнокс  
ного р-р  
VIII. IX  
ляют 10  
~12 час  
досуша,  
тит, р-р  
ром, по  
CH<sub>3</sub>COOH  
13,6 г м  
20 г МЭ  
2,4 г по  
при 190°  
ра, экск  
отгоняют  
отгоняют  
омыляют  
выделят  
5Ж362  
3-Меток  
нан. СМ  
нан. СМ  
титуют  
201—203  
(I) с р-р  
этоксис-  
8,3 г б  
(d 1,18)  
чают х  
(разл.)  
сульфа  
сульфа  
получе  
209° (р  
обрабо  
в 50 мл  
нового  
хлоргид  
т. пл.  
(CH<sub>3</sub>CO  
при 18°  
бавляя  
жидко  
выдел  
201—2  
щени  
5Ж3  
(Coleb  
K. V  
New  
Const  
Chem  
зауче  
(см.  
тил-  
мето  
ние  
Посл  
деле  
к-та.

этила-  
25 г  $\text{CH}_2$   
выливают  
получают  
ход 61%.  
профура  
смесь ки-  
и 50 мл  
г, остаток  
р-ритель  
нил)-этил-  
1 мм. Р-р  
и в 100 мл  
воды, р-р  
мл  $\text{CHCl}_3$ ,  
р-ром На-  
оксифена-  
(XIV), вы-  
3 г XIV в  
5 г  $\text{PCl}_5$ ,  
дня при  
в вакуу-  
экстраги-  
метоксид-  
7-2 г. Смесь  
т 2 часа,  
и прибав-  
К смеси  
от  $\text{NH}_3$  и  
остатку  
смесь вы-  
остаток  
на анио-  
250 мл,  
с кипит  
в разб.  
ом, экст-  
г, т. пл.  
г, т. пл.  
отнопре-  
центриру-  
и осадок  
-50°, по-  
на (XVI),  
смесь 30 г  
т 2 часа,  
ачивают  
экстракт  
оксидебен-  
(II), вы-  
и ацето-  
350 мл  
иравляю-  
ют еще  
аса, го-  
щей во-  
траатам  
не эксте-  
непавни-  
но (см.  
г, выход  
работы-  
N(XO),  
д 67%,  
обраба-  
выше),  
разло-  
т. пл.  
ипят  
мавов-  
полу-  
эф., т.  
из со-

диноксидного маточного р-ра выделяют 1,4 г аморфно-го в-ва,  $[\alpha]_D^{25} -256^\circ$  (с 5,6;  $\text{CHCl}_3$ ). Р-р 0,213 г VII в 20 мл 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  озонируют при охлаждении (избыток  $\text{O}_3$  10%), выделившийся осадок экстрагируют эфиром, экстракт концентрируют, получают IX. К фосфорнокислому р-ру IX прибавляют равный объем 50%-ного р-ра NaOH и экстрагируют эфиром, выделяют VIII. IX растворяют в 10 мл ацетона, к р-ру прибавляют 10 мл 1%-ного р-ра  $\text{KMnO}_4$ , смесь выдерживают ~12 час., кипятят, осадок отделяют, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в разб. р-ре NaOH, кипятят, р-р подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают X, выход 0,057 г, т. пл.  $288^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Смесь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ , полученного из 312 г K и 13,6 г метилового эфира (МЭ) *п*-оксисбензойной к-ты, 20 г МЭ 3-бром-4-этоксисбензойной к-ты, т. пл.  $48^\circ$ , и 2,4 г порошка Si перемешивают и нагревают 3 часа при  $190-200^\circ$ , экстрагируют многократно 750 мл эфира, экстракт промывают разб. р-ром NaOH, р-ритель отгоняют, остаток нагревают в вакууме (1 мм,  $235^\circ$ ), отгоняют побочные продукты р-гич. Полученное масло омыляют метанольным р-ром KOH, подкисляют HCl, выделяют X, выход 55%, т. пл.  $288^\circ$ .

Ю. Малина  
5Ж362. Производные морфина. Сообщение II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)-N-метилморфин. Эмкеджян И. С. П., Татевосян Г. Т. «Алкалоиды ССР Гитутюннери Академии тегеагир. Кимакан гитутюннер. Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2-3, 201-205 (рез. арм.).—Конденсацией дигидрокодеина (I) с фенилгидразином синтезирован 3-метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)-N-метилморфин (II). Смесь 8,3 г фенилгидразона I, 100 мл спирта и 7 мл HCl (d 1,18) кипятят 3 часа, охлаждают, фильтруют, получают хлоргидрат II, выход 80,2%, т. пл.  $294-295^\circ$  (разл.). Аналогично в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают сульфат II, выход 95,1%, т. разл.  $322-323^\circ$ . Из 13 г сульфата II с 200 мл 10%-ного NaOH (2,5-3 часа,  $100^\circ$ ) получают II, выход 88,5%, т. пл.  $125-126^\circ$ ; пикрат, т. пл.  $200^\circ$  (разл.); йодметилат, т. пл.  $287-288^\circ$  (разл.). При обработке 6,8 г йодметилата II 20 мл 50%-ного NaOH и 50 мл воды (6 час. кипячения) получено 2,4 г метилового основания  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$  (III), т. пл.  $163^\circ$ , и 1,3 г хлоргидрата III, т. пл.  $208^\circ$ . Метилсульфометилат III, т. пл.  $116-118^\circ$ . Смесь 2,4 г хлоргидрата III и 6 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  нагревают в запаянной трубке 18-20 час. при  $180^\circ$ , растирают с 25 мл воды, к фильтрату прибавляют 60 мл 10%-ного NaOH и отгоняют 50 мл жидкости в приемник, содержащий 50 мл 2 н. HCl, выделяют хлораурат β-диметиламиноэтанола, т. пл.  $201-202^\circ$ . Для II приведены данные ИК-спектра. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 4, 13567. Л. Аксанова

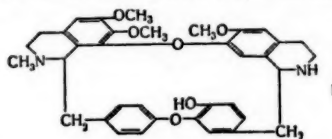
5Ж363. Новые алкалоиды из *Tiliacora racemosa* (Colebr.) III. Строение тилиакорина и тилиарина. Rao K. V. Jagannadha, Row L., Ramachandra. New alkaloids from *Tiliacora racemosa* (Colebr.). III. Constitution of tiliacorene and tiliarine. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 6, 981-984 (англ.).—Предложено изучение строения тилиакорина (I) и тилиарина (II)



(см. РЖХим, 1960, № 10, 38884). При окислении О-метил-I (III) и О,N-диметил-II  $\text{KMnO}_4$  получена 2,2'-диметоксифенил-5,5'-дикарбоновая к-та (IV), окисление I и II  $\text{KMnO}_4$  дало 4-метоксиацетатную к-ту (V). После окисления О-этильных производных I и II выделена 2'-этокси-2-метоксифенил-5,5'-дикарбоновая к-та. Предложена ф-ла строения I; II, по-видимому,

является стереоизомером нор-I. 200 мг I, 5 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  и 1 г свежежелезленного  $\text{CH}_3\text{COONa}$  кипятят 2 часа, получают О-ацетил-I, т. пл.  $233-236^\circ$  (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эф.). 2 г I в 100 мл 4%-ного р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляли 500 мл 2%-ного р-ра  $\text{KMnO}_4$  при перемешивании ( $\sim 30^\circ$ ), выделена V, т. пл.  $265-266^\circ$  (из воды); метиловый эфир, т. пл.  $94-95^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р 2 г дийодметилата III в 300 мл воды встряхивали 3 часа со свежеприготовленной  $\text{Ag}_2\text{O}$  (из 3 г  $\text{AgNO}_3$ ). К фильтрату прибавили по каплям 600 мл 2%-ного  $\text{KMnO}_4$  при  $\sim 30^\circ$  в течение 2 час. Выделено 110 мг IV, т. пл.  $338-340^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); метиловый эфир, т. пл.  $171-173^\circ$  (из сп.). Смесь 5 г метил-3-бromo-4-метоксисбензоата и 5 г медной бронзы нагревали при  $240-250^\circ$  в запаянной трубке 4 часа, получен IV. Сообщение II см. РЖХим, 1960, № 10, 38884. Т. Платонова

5Ж364. Алкалоиды из нектандры. Часть I. Выделение алкалоидов и структура сепирина. Grundon M. F., McGarvey J. E. B. Alkaloids from greenheart. Part I. The isolation of the alkaloids, and the structure of sepeirine. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2739-2745 (англ.).—Из коры *Nectandra rodiei* R. Schomb выделены два новых алкалоида: сепирин  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$  (I) и окотин  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$  (II), а также алкалоид родиазин  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2$  (III) (содержит 4  $\text{OCH}_3$ - и 2  $\text{CH}_3$ -группы), ранее описанный только в виде дийодметилата (РЖХим, 1957, № 13, 44703). I является *део*-N-метилоксиакантином с приводимой структурой. Обработка велась двумя методами. Метод А. 1 кг измельченной



коры извлекают 1%-ным водн. р-ром винной к-ты ( $3 \times 2$  л), сгущают до 1 л при  $50^\circ$ , подщелачивают водн. р-ром NaOH и извлекают  $\text{CHCl}_3$  ( $4 \times 300$  мл), после отгонки  $\text{CHCl}_3$  получают 9,5 г бурого порошка. Щел. р-р подкисляют HCl, подщелачивают водн. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , извлекают  $\text{CHCl}_3$ , получают 2,12 г порошка, содержащего фенольные алкалоиды. Нерастворимую в щелочи часть 9,3 г извлекают эфиром ( $2 \times 700$  мл), остаток после отгонки стирают со спиртом (50 мл), получают 0,75 г порошка, который извлекают  $\text{CHCl}_3$ ;  $\text{CHCl}_3$  отгоняют, выделяют 0,35 г I, кристаллизуется из спирта. Маточные спирт. р-ры выпаривают и остаток извлекают эфиром ( $2 \times 200$  мл), эфирные экстракты (и прежде полученные) соединяют, сгущают до 300 мл, оставляют на 12 час. при  $0^\circ$ , выделяют добавочно 0,25 г I. Р-ры после выделения I сгущают, обрабатывают петр. эфиром, получают 0,33 г II. Р-ры после выделения II сгущают, остаток растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют  $\text{CH}_3\text{J}$ , получают III в виде йодметилата, выход 0,62 г. Метод Б. 97 кг коры извлекают, как описано в методе А, но употребляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  как осадитель. Выход неочищ. алкалоидов 2,2%. 100 г неочищ. алкалоидов извлекают кипящим  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $4 \times 500$  мл), получают остаток 38,7 г. Бензольный экстракт после сгущения до 150 мл и отделения осадка хроматографируют на  $300$  г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , получают 24,3 г в-ва, которое растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , извлекают по 1%-ным р-ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $3 \times 350$  мл), кислый р-р подщелачивают NaOH, извлекают  $\text{CHCl}_3$  ( $4 \times 300$  мл), переводят в хлоргидраты растворением в 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и прибавлением 20 мл конц. HCl и осаждают эфиром, из образующейся смолы при обработке 100 мл 15%-ной HCl (к-той) получают дихлоргидрат III, выход 1,5 г. При вымывании  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CHCl}_3$  и под конец  $\text{CHCl}_3$  получают фракция, при выпаривании которых и обработке спиртом получают 0,57 г I. Тригидрат I после высушивания при  $110^\circ$  в вакууме имеет т. пл.  $197-199^\circ$

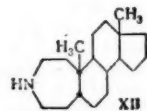
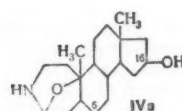
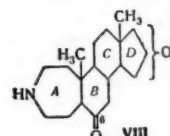
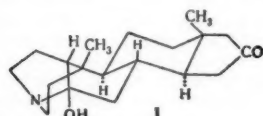


(из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +391^\circ$ ; безводн. I, т. пл. 164—166° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и после высушивания при 135° в вакууме); дихлоргидрат I, т. пл. 254—256° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.); кислый дисульфат, т. пл.  $>300^\circ$ ; дипикрат, т. пл. 178—180° (разл.; из водн. сп.). I не дает р-ции с  $\text{FeCl}_3$ , с  $\text{NaNO}_2$  дает N-нитрозопроизводное, т. пл. 254—256° (разл.). 100 мг I с 10 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  оставляют на 24 часа, прибавляют 20 мл воды, р-р подщелачивают  $\text{NaHCO}_3$  и извлекают эфиром, получают 93 мг O,N-ди-ацетил-I (IV), т. пл. 156—158° (из эф.). 70 мг IV в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 2 мл 2 н.  $\text{NaOH}$  оставляют на 44 часа,  $\text{CH}_3\text{OH}$  отгоняют, водн. р-р насыщают  $\text{CO}_2$  и извлекают  $\text{CHCl}_3$ , который отгоняют и получают 49 мг N-ацетил-I  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , т. пл. 174—176° (из эф. и затем ацетона-птр. эф.). 189 мг I в 20 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1 мл  $\text{CH}_3\text{I}$  кипятят 1 час и затем выпаривают, получают дийодметилат N-метил-I (V), т. пл. 253—258° (разл.; из воды). 250 мг I кипятят в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  1,5 часа, прибавляют водн.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  отгоняют, полученные 270 мг в-ва кипятят с водой и порошком  $\text{Cu}$  10 мин., сгущают до 10 мл, получают V. К р-ру 500 мг I в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют эфирный р-р  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , через 48 час. выпаривают, получают O-метил-I, выход 509 мг, т. пл. 118—122°,  $[\alpha]_D^{20} +191^\circ$ . O-метил-I с  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  при  $\sim 20^\circ$  дает ацетат, т. пл. 85—89°. Р-р 385 мг O-метил-I в  $\text{CH}_3\text{OH}$  подкисляют конц.  $\text{HCl}$ , прибавляют избыток эфира, осаждаются дихлоргидрат O-метил-I, выход 164 мг, т. пл. 230—235° (разл.; из разб.  $\text{HCl}$ ). 2 г I в  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (12 мл р-ра 7,5 г  $\text{Na}$  в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и 6 мл  $\text{CH}_3\text{I}$  кипятят 48 час., прибавляя вышеуказанный р-р каждые 6 час., выпаривают досуха, стирают с водой, растворяют в горячей воде, кипятят с порошком  $\text{Cu}$  10 мин., фильтруют, сгущают, получают дийодметилат N,O-диметил-I (VI), выход 1,22 г, т. разл. 249—255° (из сп.),  $[\alpha]_D^{20} +31^\circ$  (с 0,4); 50%-ный водн. сп.). 0,94 г VI в 100 мл воды пропускают через амберлит IRA-400 (ОН-форма), промывают водой, вносят сгущают до 100 мл, прибавляют 20 г  $\text{KOH}$ , нагревают при  $\sim 100^\circ$  30 мин., извлекают смолу эфиром, а цел. р-р кипятят 1 час, смолу вновь извлекают эфиром, при выпаривании соединенных эфирных экстрактов получают метин, выход 0,636 г, т. пл. 79—87°,  $[\alpha]_D^{20} +3,5^\circ$  (с 0,4; хлф.). 90 мг метина в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{CH}_3\text{I}$  кипятят 1 час, выпаривают, получают дийодметилат метина, идентичный по ИК-спектру дийодметилату O,N-диметилдифандринметина; тетрагидрат, т. пл. 250—258° (разл.; из сп.), 1,16 г I в 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 2 мл  $\text{CH}_3\text{I}$  кипятят 7 час., выпаривают, остаток кипятят 48 час. с 5 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  в спирте (0,8 г  $\text{Na}$  в 50 мл спирта) и 3 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , прибавляют эту смесь каждые 6 час., остаток после выпаривания стирают с 50 мл воды, в-во кипятят в 100 мл воды с порошком  $\text{Cu}$  10 мин., фильтруют, сгущают, получают 1,21 г дийодметилата O-этил-N-метил-I  $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (VII), т. пл. 232—235° (разл.; из сп.). 1,13 г VII превращают в его оксиметилат, который расщепляют по Гофману, выход метина 0,69 г, т. пл. 112—122°,  $[\alpha]_D^{17} -9,5^\circ$  (с 0,2; хлф.). К р-ру 0,45 г этого метина в 100 мл воды прибавляют 250 мл 1%-ного р-ра  $\text{KMnO}_4$ , затем пропускают  $\text{SO}_2$ , извлекают эфиром, выделяют 5,4'-дикарбокси-2-этоксифениловый эфир, выход 57 мг, т. пл. 285—287° (из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), идентичен с препаратом, полученным Кондо и Нарита (Kondo, Narita, Ber., 1930, 63, 2422). II имеет т. пл. 162—164° (из сп.),  $[\alpha]_D^{18} +32^\circ$ ; хлоргидрат, т. разл. 240° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 178—180° (разл.; из сп.); дийодметилат N-метил-II, т. пл. 250° (разл.; из сп.); O,N-ди-ацетил-II, т. пл. 159—161° (из эф.-птр. эф.); дийодметилат O,N-диметил-II, т. пл. 240—244° (разл.; из воды). II содержит четыре  $\text{OCH}_3$ - и одну  $\text{NCH}_3$ -группу, т. пл. III 195° (из сп.),  $[\alpha]_D^{18} +134^\circ$  (с 0,63; хлф.); хлоргидрат, т. разл. 255—259° (из сп.); дийодметилат, т. разл. 291—295°,  $[\alpha]_D^{18} +73^\circ$  (с 0,2; вода), литературные данные т. пл. 321° (см. ссылку выше); O-метил-III, т. пл. 172—173°,  $[\alpha]_D$

+85° (с 0,57; хлф.), его хлоргидрат, т. пл. 232—236° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.); дийодметилат O-метил-III, тригидрат, т. пл. 294—298° (разл.; из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{18} +47^\circ$ . Приведены данные УФ- и ИК-спектров для I, хлоргидрата I, II, III и хлоргидрата III. Дийодметилат NO-диметил-II не идентичен с дийодметилатом NO-диметил-III, следовательно, II не является дес-N-метил-III. II не был получен в кол-ве, достаточном для исследования его строения.

**5Ж365. Синтез и разделение на оптические антиподы лауданина и ( $\pm$ )-псевдокодамина.** Frydman Benjamin, Bendisch Renate, Deulofeu Vencio. *Sintesis de la laudanina y de la ( $\pm$ ) pseudocodamina. Su separacion en isomeros opticos.* «An Asoc. quim. argent.», 1959, 47, № 2, 99—112 (исп.; реф. англ.).—См. РЖХим, 1959, № 15, 53561. Ю. Берлин

**5Ж366. О самандарине и родственном ему алкалоидах.** VI. Циклоносамандион, новый побочный алкалоид из огненной саламандры (*Salamandra maculosa* Laur.). Schöpf Clemens, Müller Otto Wilhelm. Über Samandarin und verwandte Alkaloide. VI. Cycloneosamandion, ein neues Nebenalkaloid aus dem Feuersalamander (*Salamandra maculosa* Laur.). «Liebig's Ann. Chem.», 1960, 633, № 1-3, 127—156 (нем.).—Из *S. maculosa* Laur. выделен новый побочный алкалоид циклоносамандион  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$  (I)  $[\text{C}_{17}\text{H}_{25} >\text{CO}, >\text{N}-\text{C}(\text{OH}) <]$ , т. пл. 118—119° (из ацетона-птр. эф.),  $[\alpha]_D^{20} -207,6^\circ$ , хлоргидрат, т. пл. 272—273° (из  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , 1:15); йодгидрат, т. пл. 274—275°



(из сп.); пикрат, т. пл. 225—226° (из сп.). Аналогично самандарону (II) полоса поглощения ИК-спектра I при 5,72  $\mu$  указывает на наличие кетогруппы в пятичленном кольце. I не гидрируется с  $\text{PtO}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , не окисляется  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CrO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100°, что говорит об отсутствии первичной и вторичной OH- и CHO-групп. При восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  у I исчезает полоса поглощения при 5,72  $\mu$  и с выходом  $\sim 100\%$  образуется вторичный спирт циклоносамандон  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  (III)  $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}, >\text{CHOH}, >\text{N}-\text{C}(\text{OH}) <]$ , т. пл. 261—262° (из сп.), его йодгидрат, т. пл. 274—275° (из сп.-ацетона-эф.). III при окислении снова переходит в I, этот факт и сопоставление ИК-спектров I с II и самандарина (IV) указывает на отсутствие оксазолидинового кольца в I (которое, согласно ИК-спектрам, отсутствует и в двух других выделенных авторами побочных алкалоидах с т. пл. 196—197° и 281—282°, третий побочный алкалоид  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_2$  с т. пл. 189—191° содержит это кольцо, как и IV). С 1 молем  $\text{CH}_3\text{I}$  I реагирует как третичное основание, образуя при 20° йодметилат (V)  $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}, >\text{CO}, >\text{N}+(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}) <]$ , т. пл. 303—304° (из сп.), ИК-поглощение 5,72  $\mu$ , а с избытком  $\text{CH}_3\text{I}$  в присутствии водн. р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 20° реагирует как вторичное основание — дает с выходом  $\sim 100\%$  N-метилйодметилат (VI),  $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}, >\text{CO}, -(\text{CH}_3)_2\text{N} <]$ ,  $[\alpha]_D^{18} -285^\circ$  (из воды), ИК-поглощение при 5,73  $\mu$  и 5,85  $\mu$ ; диоксим, т. пл. 299—300° (разл.; из воды). При

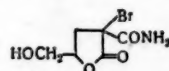
232—236°  
-III, три-  
2) D + 47°  
I, хлорид-  
ом NO-ди-  
N-метил-  
ном для  
К. Уткина  
кие анти-  
udman  
feu Ve-  
pseudo-  
An Assoc.  
англ.).—  
Берлин  
му алка-  
лобный  
Alkaloide.  
Alkaloide aus  
Laur.).  
127—156°  
лобный  
[C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>  
она-пепт.  
273° (из  
274—275°

ацетилирования I (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в пиридине при 20° получен моноацетат (VII) [C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>, CO—, CH<sub>3</sub>CO—, CO], т. пл. 151—152° (диоксим, т. пл. 238—239°), который также имеет полосы поглощения при 5,76 и 5,81 м. Все это говорит о наличии в I наряду с легко восстанавливающейся LiAlH<sub>4</sub> СО-группой, поглощающей при 5,72—5,76 м, второй скрытой СО-группы, поглощающей при 5,81—5,85 м, которая выявляется когда I реагирует как вторичное основание. Нитрозирование I в разб. CH<sub>3</sub>COOH NaNO<sub>2</sub> при 20° не идет, а при 100° образуется N—NO-соединение. Приведенные р-ции указывают на образование нестойкой таутомерной формы I, названной авторами неосамандион (VIII) (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>, >CO, >NH, =C=O) (в связи с чем производные VI и VII называются N-метилнеосамандионидометилат и N-ацетилнеосамандион). При омылении VII кипячением (10 час.) с 1 н. HCl получен I, что говорит о благоприятном пространственном расположении NH- и второй СО-групп. При восстановлении I NaBH<sub>4</sub> в 30%-ном CH<sub>3</sub>OH получен неосамандиол C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub> (IX) (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>, >CHON, >NH, >CHON), т. пл. 219—220° (йодгидрат, т. пл. 291—292°), который с CH<sub>3</sub>J в р-ре Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образует N-метилнеосамандиолметилат (X), т. пл. 289—290°, а в спирт. р-ре с CH<sub>3</sub>J получена двойная соль йодгидрата IX и X с т. пл. 256°. Существование двух карбонильных О-атомов доказывается получением из VI и NH<sub>2</sub>OH·HCl диоксида C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, т. пл. 299—300° (разл.; из воды). Полученное из V и Ag<sub>2</sub>O основание при нагревании до 200—250° превращается в легко растворимое в эфире в-во, которое растворяется в воде с сильно щел. р-цией, а при подкисления его водн. р-ра CH<sub>3</sub>COOH и добавления KI оно вновь переходит в V. Расщепление по Гофману N-метилйодметилатов не приводит к потере атомов C, следовательно, вторичный атом N в VIII находится в кольце; только из X получено чистое дес-основание дес-N-диметилнеосамандиол (XI), т. пл. 144—145°, йодгидрат C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub>·HI, т. пл. 222—223° (из сп.эф.). При гидрировании XI над PtO<sub>2</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH получен дигидро-дес-N-диметилнеосамандиол C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>2</sub>, т. пл. 181—182°. При обработке I (114 мг) гидразином (0,5 мл в 2 мл дигидрогликоля, кипячение 10 мин., добавляют 0,1 г КОН, выдерживают при 200° 2 часа) гладко восстанавливаются обе СО-группы, образуется вторичное основание неосаман C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N (XII), выход 80%, т. пл. 105—106°; йодгидрат, т. пл. 259—260° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 58—59° (из CH<sub>3</sub>OH). Исходя из рентгенокопий, анализа строения кристаллов бромгидрата и йодгидрата IV, содержащих 1 молекулу CH<sub>3</sub>OH, авторы из всех возможных ф-л строения для IV считают наиболее вероятной ф-лу (IVa). Положив в основу C—N-скелет IV, авторы предлагают структуру для I, его таутомерной формы VIII, в которой скрытая СО-группа расположена у C(6), и для XII. При этом, когда кольцо B принимает форму ванны, между NH-группой, стоящей в кольце A, и СО-группой, стоящей при C(6), возникает связь, наличие которой обуславливает образование нового азотсодержащего цикла (переход VIII в I). Так как р-рителю из обычных CH<sub>3</sub>COOH-смесей не дают удовлетворительного разделения алкалоидов саламандры при хроматографии на бумаге, авторы применили для этих целей насыщенные водой смеси: 1) изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН + циклогексан + лед. CH<sub>3</sub>COOH (1:3:0,2 по объему) и 2) CHCl<sub>3</sub> + бутанол + циклогексан + лед. CH<sub>3</sub>COOH (1:1:4:0,6 по объему). Вторая смесь в большинстве случаев дает лучшее разделение: с этой смесью алкалоиды с СО-группой быстрее распространяются, чем с OH-группой. Для проявления хроматограмм применяли модифицированный реактив Мюнне: р-р А — 0,85 г основного азотнокислого висмута в 10 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 40 мл воды, р-р В — 0,8 г KI в 20 мл воды; при употреблении смеси выводят по 1 мл р-ров А и Б и добавляют 0,5 М р-р винной к-ты до объема 30 мл. Алкалоиды сала-

мандры и их производные основного характера дают устойчивую окраску, а неосновные производные проявляются парами йода. При хроматографии на бумаге неочищ. алкалоидов в УФ-лучах появляется 2 голубых флуоресцирующих пятна неизвестной природы, не покрывающиеся пятнами при проявлении. Аммиачный р-р неочищ. смеси алкалоидов обрабатывают эфиром, затем экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, экстракт упаривают, получают «темнокоричневое масло», 12,5 г которого растворяют в смеси 50 мл CH<sub>3</sub>COOH и 15 мл CHCl<sub>3</sub>, водн. фазу встряхивают с 2 × 5 мл CHCl<sub>3</sub>, смесь хлороформных р-ров с 20 мл n-CH<sub>3</sub>COOH отгоняют в вакууме, выделяется 2 г смолы, к водн. р-ру добавляют 3 г KI при 100°, выпавшие при охлаждении кристаллы и масло растирают с ацетоном, к маточному р-ру добавляют 4—6 г KI, выход йодгидрата I 3,9 г. Из 51 мг III и 0,3 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O в 1,5 мл пиридина при 20° (60 час.) получено 37 мг в-ва с т. пл. 92—94°. Кипячением 3 часа 50 мг I с 25 мг NH<sub>2</sub>OH·HCl и 25 мг NaOH в 2 мл 50%-ного C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH получен диоксим VIII, выход 19 мг, т. пл. 232—233° (из 40%-ного сп.). Метилированием 273 мг III 1,5 мл CH<sub>3</sub>J в 3 мл 10%-ного р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (48 час., 20°) получен N-метилнеосамандиол; йодметилат, выход 50%, т. пл. 285—286° (из сп.эф.); в маточном р-ре установлено наличие йодметилата III. Приведены кривые ИК-спектров I, II, V, VI и VII. Сообщены V см. РЖХим, 1956, № 1, 969.

Л. Шахновский

5Ж367. Новый синтез *цис*- и *транс*-DL-десметилмускарина. Matsumoto Takeshi, Ichihara Akita. Eine neue Synthese des *cis*- und *trans*-DL-desmethylnuscarins. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 7, 1015—1016 (нем.).—Исходным в-вом в описанном синтезе DL-десметилмускарина (I) служит этиловый эфир аллилмалоновой к-ты (II), при гидроксидиро-



вания которого HCO<sub>2</sub>H и последующем аммонолизе полученного эфира диоксикислоты CH<sub>3</sub>OHCHONHCH<sub>2</sub>CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> образуется соответствующий диоксидиамида (III); III по известному методу Траубе превращают через бромлактон (IV) в 4-октетрагидрофурандикарбоную-1,4-к-ту (V); нагреванием V при 150—160° получают два стереоизомера соответствующей монокарбонной к-ты (α-VI), т. пл. 143,5°, (β-VI), т. пл. 129°. Разделение производили хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; α-VI и β-VI получают в равных кол-вах. При этерификации α-VI и β-VI CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> получают их метиловые эфиры (α-VII), т. кип. 115°/7 мм, и (β-VII), т. кип. 110°/7 мм, α-VII и β-VII дают с (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH диметиламы (α-VIII) и (β-VIII). При действии на эти формы VIII LiAlH<sub>4</sub> получают две формы DL-нор-I (α и β-IX). ИК-спектр α-IX имеет полосу OH при 3400 см<sup>-1</sup>, а β-IX при 3194 см<sup>-1</sup>, следовательно, β-IX имеет водородную связь и ему соответствует *цис*-конфигурация. Действием CH<sub>3</sub>J на IX получают кристаллич. четвертичные соли I: α-I, т. пл. 120°, β-I, т. пл. 117°. ИК-спектры их совпадают со спектрами препаратов Эйгстера (РЖХим, 1960, № 9, 35032). I при испытании на сердце жабы дает слабое, но характерное действие мускарина, *транс*-изомер активнее *цис*-изомера.

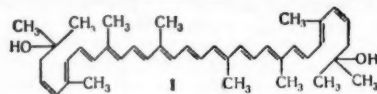
Р. Уткина

5Ж368. Возможные пути синтеза веществ, близких витамину А. Яновская Л. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 8, 1435—1439.—5-(2',6',8'-три метилциклогексен-1'-ил)-3-метилпентен-4-ин-1-ол-3 (I) взаимодействует с diketеном в эфирном р-ре в присутствии небольших кол-в пиридина с образованием ацетоацетата (II), λ<sup>17,5D</sup> 1,5185. Пиролизом 24 г II (95—100°/7 мм) получают 8 г кетона [т. кип. 120—130°

(баня)/0,05—0,02 мм,  $n_D^{20}$  1,5742 (очищен реактивом Жирара Р), семикарбазон, т. пл. 150,5—151°, который, по-видимому, представляет собой разветвленный динитроновый кетон, образовавшийся за счет пиролиза II без внутримолекулярной перегруппировки. При гидрировании I над 5%-ным Pd/CaCO<sub>3</sub> получают диенол C<sub>15</sub> (III); последний приготовлен также винилированием β-иона (IV) по Норману. Однако изомеризовать III разб. к-тами или превращением III в бромид или хлорид действием PBr<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>, а также обработкой CH<sub>3</sub>COOK в HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с последующим гидролизом ацетата не удалось, очевидно, данный метод неприемлем для синтеза кетона C<sub>18</sub>. С целью синтеза 4,5-дигидривитамина А (V) изучены три способа перехода от III к 8-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-6-метил-октадиен-5,7-ону-2 (VI): А) конденсация бромида III с CH<sub>3</sub>COSCH<sub>2</sub>NaOOCCH<sub>3</sub> с последующим кетонным расщеплением (выход 60—65%), Б) взаимодействие III с CH<sub>3</sub>COSCH<sub>2</sub>COOCCH<sub>3</sub> (приводит к образованию значительного кол-ва смол и небольшого кол-ва сложной смеси неидентифицированных соединений), В) конденсация III с diketеном с последующим пиролизом ацетата III, причем образуется кетон неизвестного строения, выход 10,5 г (из 18,5 г III), т. кип. 110—130° (баня)/0,08—0,15 мм,  $n_D^{20}$  1,5415. VI винилированием по Норману переводят в 9-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-3,7-диметилнон-1,6,8-ол-3 (VII). Однако изомеризовать VII в V не удалось. 104 г I (т. кип. 124—126°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5080) в 100 мл спирта гидрируют в присутствии 0,3 г 5%-ного Pd/CaCO<sub>3</sub>, получают III, выход 80%, т. кип. 113—115°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5072. К взвеси CH<sub>2</sub>=CHMgBr (из 26 г CH<sub>2</sub>=CHBr и 4,6 г Mg) в 60 мл тетрагидрофурана и 60 мл абс. эфира прибавляют за 40 мин. при т-ре от -22 до -20° 19,2 г IV в 20 мл абс. эфира. После удаления охлаждения смесь перемешивают до ~20°. Через 12 час. реакционную массу нагревают 1 час. при 35—40°, охлаждают, выливают в смесь льда и 20 г NH<sub>4</sub>Cl, извлекают эфиром. Остаток после удаления р-рителей перегоняют и фракцию с т. кип. 115—117°/2,5 мм обрабатывают 0,1 M спирт. р-ром ацетата семикарбазида. Через 12 час. смесь выливают в воду, петр. эфиром извлекают III, выход 41%, т. кип. 112—114°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5078. К р-ру 44 г III в 50 мл абс. эфира прибавляют 1 мл пиридина, охлаждают до -30—(-20)°, прибавляют по каплям р-р 18 г PBr<sub>3</sub> в 20 мл абс. эфира. После удаления охлаждения смесь перемешивают 2 часа, выливают в р-р NaHCO<sub>3</sub>, промывают, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира (47 г,  $n_D^{20}$  1,5625) вводят во взаимодействие (т-ра от -20 до -25°, 20 мин.) с CH<sub>3</sub>COSCH<sub>2</sub>NaOOCCH<sub>3</sub> (из 4,6 г Na, 26 г CH<sub>3</sub>COSCH<sub>2</sub>COOCCH<sub>3</sub>, 140 мл абс. спирта), после удаления охлаждения перемешивают 2 часа, через 12 час. прибавляют 20 г NaOH в 130 мл воды, нагревают 4 часа, разбавляют водой, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира (45 г,  $n_D^{20}$  1,5110) кипятят 3 часа с 53 г реактива Жирара Р в 554 мл абс. спирта и 53 г лед. CH<sub>3</sub>COOH, выливают в р-р 33 г NaOH в 2 л воды и промывают 800 мл эфира. Водн. слой подкисляют 150 мл конц. HCl и извлекают эфиром. VI, выход 60%, т. кип. 132—134°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5218; семикарбазон, т. пл. 160—161° (из бал.-петр. эф.). К взвеси CH<sub>2</sub>=CHMgBr (из 6,5 г CH<sub>2</sub>=CHBr, 1,2 г Mg) в 30 мл тетрагидрофурана и 40 мл абс. эфира прибавляют (-70°, 40 мин.) р-р 6,5 г VI в 20 мл абс. эфира, перемешивают 1 час при -70°, 1 час при -20°, 1 час при 40—50°. Через 12 час. реакционную массу выливают в смесь льда и NH<sub>4</sub>Cl, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира обрабатывают спирт. р-ром 0,025 M ацетата семикарбазида, через 12 час. выливают в воду, извлекают петр. эфиром 9-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил)-3-метилпентадиен-1,4-ол-3, выход 50%, т. кип. 125—140° (в бане)/0,09 мм;  $n_D^{20}$  1,5280. Приведены данные по УФ-спектрам для I, III, VI.

Г. Серебренникова

**5Ж369. Бактериальные каротиноиды. VI. Сообщение о строении бактериоруберина α. Liaaen Jensen Synnøve. Bacterial carotenoids. VI. A note on the constitution of bacterioruberine α. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 950—952 (англ.).**—Полностью транс-бактериоруберин α (I), т. пл. 182° (из ацетона + петр. эф.), выделяют из *Halobacterium* экстракцией ацетоном и очищают хроматографированием на дезактивированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследование УФ-спектров I и спириллоксантина (II) показало наличие одинаковой системы 13 конъюгированных C=C в алифатич. цепи.



I при стоянии (24 часа, ~20°) в темноте изомеризуется на 42% в нео-U форму, а на свету в аналогичных условиях — на 63% в нео-A, нео-B и нео-U формы. В присутствии J<sub>2</sub> получают равновесную смесь, содержащую 1% нео-B, 20% нео-A, 42% нео-U и 37% I. I устойчив к длительной обработке (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и пиридином и дает лишь продукты разложения при действии CH<sub>3</sub>COCl в пиридине. Отсутствие образования ацетата и данные ИК-спектров указывают на присутствие третичных OH-групп в молекуле I. Результаты обработки I HCl + CHCl<sub>3</sub> (РЖХим, 1955, № 16, 34591) указывают на отсутствие алильных OH-групп, а устойчивость хроматографической системы I в нейтр. и щел. среде — на отсутствие енольных OH-групп, что подтверждено также ИК-спектрами. Предложено строение I. Следовательно, I можно рассматривать как ди-метилированный II (Lederer E, Bull. Soc. chim. biol., 1938, 20, 611). Приведены λ(макс.) УФ-спектров для I, нео-A, нео-B, нео-U и II в различных р-рителях. Сообщение В. РЖХим, 1960, № 21, 84946.

**5Ж370. Бактериальные каротиноиды. VII. Частичный синтез спириллоксантина и OH-спириллоксантина. Jensen Synnøve Liaaen. Bacterial carotenoids. VII. A partial synthesis of spirilloxanthin and OH-spirilloxanthin. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 4, 953—955 (англ.).**—Бактериоруберин α (I) метилируют CH<sub>3</sub>J в присутствии Ag<sub>2</sub>O и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH (в темноте, ток N<sub>2</sub>, ~20°, перемешивание 70 час.) в моно- и диметокс-И (Ia, б) с выходами соответственно 12 и 2,4%. Каротиноиды растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и разделяют хроматографированием на дезактивированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изменение т-ры р-ции и замена Ag<sub>2</sub>O на BaO не привели к увеличению выходов. Изучение спектральных и хроматографич. свойств полностью транс-Ia (λ(макс.) 373, 389, 469, 499, 533 мμ, R<sub>f</sub> 0,39, нео-A-Ia λ(макс.) 373, 388, 461, 490, 522 мμ, R<sub>f</sub> 0,59, оба в системе ацетон + 10% петр. эфир) и соответствующих изомеров OH-спириллоксантина (II) подтвердило их идентичность, следовательно, II можно рассматривать как монодеметилированный спириллоксантин (III) (см. РЖХимБх, 1957, № 23, 25386; 1959, № 5, 5243). Аналогично сравнение спектральных и хроматографич. данных полностью транс-Ib [373, 389, 468, 498, 533 мμ, R<sub>f</sub> 0,40], нео-A Ib (λ(макс.) 372, 389, 468, 496, 529 мμ, R<sub>f</sub> 0,54), нео-B Ib (λ(макс.) 372, 389, 464(?) 489, 523 мμ, R<sub>f</sub> 0,71; λ(макс.) в ацетоне R<sub>f</sub> в ацетоне + 5% петр. эф.] и соответствующих изомеров III (РЖХимБх, 1960, № 15, 20785) показало их идентичность и подтвердило структуру I и III. Приведены λ(макс.) УФ-спектров Ia и Ib в других р-рителях, изомерных II и III, R<sub>f</sub> в различных системах р-рителей для изомерных Ia, Ib, II, III. R<sub>f</sub> в петр. эфире + 95%-ный CH<sub>3</sub>OH или петр. эфир + 85%-ный CH<sub>3</sub>OH для Ia, Ib, II и III.

Г. Серебренникова  
**5Ж371. К синтезу витамина K<sub>5</sub>.** Szotyori L, Vondrák J., Almási M. Adalékok a K<sub>5</sub>-vitamin szin-



Сообщение  
в журнале  
на химию  
поэтому  
тогда  
радикальной  
а дезактивации  
и наков  
и. цени.

измерения  
в анало  
нео-У  
овесную  
% нео-У  
е (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
разложе  
ущество  
указыва  
молеку  
РЖХим,  
аллиль  
системы  
нольных  
ектрами.  
но рас  
дегер Е.  
иведены  
и в II  
м. 1960,  
никова  
Части  
оксанти  
carote  
hin and  
14, № 4,  
ялируют  
темноте,  
о- и ди  
но 12 и  
зделяют  
и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
не пра  
ральные  
транс-1а  
нео-А-1а  
в систе  
щих изо  
ило из  
нривать  
и (III)  
и, 5243),  
матогра  
68, 498,  
68, 496,  
464(?),  
а ацето  
ров III  
идентич  
ипедены  
ях, изо  
рителей  
эфире +  
CH<sub>2</sub>OH  
никова  
ogi L.  
in szin

tóriséhez. «Studia Univ. Babeş-Bolyai. Chem.», 1958, 3, № 4, 187—192 (венг.; рез. русск., нем.).—Описан синтез витамина K<sub>2</sub> из 2-хлорметил-4-нитронафта-1 (I), который получали из α-нитронафталина (II) двумя способами: А. Действием HONH<sub>2</sub>·HCl на II в спирт. р-ре щелочи получили 4-нитронафтил-амин-1 (III), после гидролиза которого в присутствии NaOH получили 4-нитронафтолол-1 (IV). Для очистки IV вместо перекристаллизации из воды разработали новый способ, при применении которого не происходит осмоления продукта и выход IV увеличивается на 23%. 20 г неочищ. III и 200 мл 10%-ного р-ра NaOH нагревали 5 час. на масляной бане при 137—140°. После охлаждения содержимое колбы подкисляли р-ром HCl 1:1. Выделившийся осадок растворили в 5%-ном р-ре NaOH, осветлили р-р углем и отфильтровали. Полученный щел. р-р вылили в 10%-ный р-р HCl, при этом выделялся IV в виде желтого осадка; выход 73%, т. пл. 164°. В. II восстановили до α-нафталина, который нитровали в среде лед. CH<sub>3</sub>COOH + (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Получили смесь двух изомеров: 2- и 4-нитроацетиламиноафталина (Va, Vb). Гидролизом сырой смеси Va и Vb 5%-ным р-ром NaOH после добавления HCl получили смесь 2-нитронафта и IV в соотношении 1,7:2. Для разделения изомеров 24,5 г их смеси растворили в 33,3 мл спирта; растворившийся IV выделили из р-ра после отгонки р-рителя; затем IV очистили вышеописанным способом. Выход после очистки 8 г, т. пл. 164°. IV подвергали хлорметилированию по известному методу (Shunji Oyama, Chikara Nogano, Ann. Rept. Takeda Res. Lab., 1949, 8, 17—22). 5 г полученного I растворили в 300 мл 96%-ной CH<sub>3</sub>COOH и к отфильтрованному р-ру добавили 3 мл конц. HCl, затем гидрировали Pd/C. Без прибавления HCl к лед. CH<sub>3</sub>COOH гидрирование не идет. Если гидрирование проводили при 5 ат, то время р-ции сокращалось до 1—2 час. вместо 15 час. Витамин K<sub>2</sub> осаждали из уксуснокислого р-ра пропусканием HCl (газа) в течение 5 час. при 0° в виде хлоргидрата, выход 60%, т. разл. 160°.

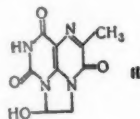
А. Ермакова  
5Ж372. Исследования в ряду витаминов K и E. IX. Полный синтез дигидрофитола. Kvita V., Weichet J. Studien in der Vitamin K- und Vitamin E-Reihe. IX. Totalsynthese des Dihydrophytols. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 1, 254—258 (нем.; рез. русск.).—Из этиленди-бис-4-метилциклооксидиона-2,6 (I) с общим выходом 1,7% получен дигидрофитол, идентичный по данным хроматографии на бумаге и ИК-спектров в-ву, полученному гидрированием природного фитола. Р-р 60 г I в 30 мл CH<sub>3</sub>OH нагревали 45 час. с 25 г KOH и 28,3 мл 91%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в 250 мл диэтиленгликоля до 120—125°, летучие в-ва отгонялись 5 час. и после поднятия т-ры до 195—200° смесь нагревали еще 12 час. Получено 36% неочищ. 3,7,11-триметилтридекандикислоты, которая была насыщена HCl-газом в CH<sub>3</sub>OH и после кипячения (3 часа) дала 43% диметилового эфира, т. кип. 155°/0,7 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4564. Стойким диэфира с 1 экв. Ba(OH)<sub>2</sub> получен моноэфир, выход 75%, т. кип. 179—180°/0,3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4650. После выдержки (30 мин.) и нагревания 2 часа при 60° с SOCl<sub>2</sub> моноэфир был переведен в хлорметилловый эфир, который был в бензоле прибавлен по каплям к р-ру, полученному 60-минутным кипячением изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl и CdCl<sub>2</sub> в эфире и замещением эфира бензолом; после кипячения смеси (80 мин.) отогнанный неочищ. продукт нагревали в спирте и CH<sub>3</sub>COOH с реактивом Жирара Р до полного растворения, после отгонки спирта остаток, смешанный с этиленгликолем, извлекали эфиром, глицерольный р-р разбавляли водой, подкисляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и через 1 час извлекали петр. эфиром 12,3% метилового эфира 2,6,10,14-тетраметилпентадеканон-12-карбоновой к-ты, который нагреванием (1 час) с метанольным KOH омылен в к-ту, т. кип. 165°/0,2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4561. Кипяче-

нием этой к-ты (1 час) с KOH и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в этиленгликоле, отгонкой летучих в-в и нагреванием (4 часа, 195°) получена 2,6,10,14-тетраметилпентадеканкарбоновая к-та, т. кип. 161—162°/0,2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4560, 75,5%, восстановленная кипячением (3 часа) с LiAlH<sub>4</sub> в эфире в дигидрофитол, т. кип. 137°/0,2 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4560, λ(макс.) в УФ-области соответствуют спектру продукта, полученного гидрированием фитола над Pd/C в CH<sub>3</sub>OH. Дигидрофитоловый эфир азобензол-4-карбоновой к-ты, C<sub>23</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, получен кипячением (2 часа) с хлорангидридом азобензолкарбоновой к-ты в пиридине и очисткой хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 15, 61584. J. Kovář

5Ж373. Исследования в ряду витаминов K и E. X. Синтез аналогов витамина K<sub>1</sub> с неразветвленной боковой цепью. Smolik S., Kvita V., Weichet J., Trčka V. Studien in der Vitamin K- und Vitamin E-Reihe. X. Synthese von Vitamin K<sub>1</sub>-Analogen mit unverzweigter Seitenkette. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 1, 259—284 (нем.; рез. русск.).—Конденсацией 1-ацетокси-4-окси-2-метилнафталина (I) с соответствующими ненасыщ. спиртами авторы приготовили 2-метил-3-алкен-(2')-ил-1,4-нафтохиноны с 16, 18, 19 и 20 углеродными атомами в алкенильной группе. Эти продукты в общем отличаются более низким действием по сравнению с соответствующими соединениями с разветвленной боковой цепью. Для конденсации использовались всегда смеси изомерных ненасыщ. 1-окси- и 3-оксиналенов с двойной связью, передвинутной в аллильное положение, полученные бромированием алкена-1, ацетилизом и гидролизом. Однородность продуктов доказана спектрофотометрически, а в одном случае — окислительным расщеплением и гидрированием. Бромирование гексадецена, октадецена, нонадецена и эйкозена проведено кипячением (1 час) с N-бромсукцинимидом в бензолперекисью в CCl<sub>4</sub>, охлаждением, фильтрованием упаркой, растворением в петр. эфире, повторной фильтрацией и упаркой и продукты р-ции использованы в неочищ. виде. Выход 98,5%. Кипячением (10 час.) полученных бромидов с плавленым CH<sub>3</sub>COONa и лед. CH<sub>3</sub>COOH в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, повторной добавкой CH<sub>3</sub>COONa и дальнейшим кипячением 10 час. приготовлены смеси 1-алкил- и 3-алкилаллилацетатов (приведены алкил, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл., n<sub>D</sub><sup>20</sup>): тридецил, 50,3, 119—121/0,1, —, 1,4520; пентадецил, 52,8, 134—135/0,1, —, 1,4540; гексадецил, 50,4, 153—155/0,2, 19—21, 1,4540; гептадецил, 65,7, 170—171/0,4, 24—26, —. После кипячения ацетатов (1,5 часа) в 80%-ном с NaOH полученные смеси следующих 1-алкил и 3-алкилаллиловых спиртов (указаны алкил, т. кип. в °C/мм, т. пл.): тридецил, 122/0,25, 36—38; пентадецил, —, 48—50; гексадецил, 133/0,15, 45—47; гептадецил, —, 52—53. Конденсация спиртов с I проведена с эфиром BF<sub>3</sub> при 50—60°, а продукты переведены в дигидродиацетаты обычным способом. Получены следующие 2-алкил-3-(3'-алкилаллил)-1,4-нафтохиноны (указаны алкил, т. пл. и т. пл. дигидродиацетата): тридецил, 67—68, 98; пентадецил, 75—76, 88; гексадецил, 73—74, 89; гептадецил, 78, 85. После перемешивания (2 часа) последнего дигидродиацетата с CrO<sub>3</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH в присутствии KHSO<sub>4</sub> получена стеариновая к-та. Гидрированием первых двух хинонов над PtO<sub>2</sub> в лед. CH<sub>3</sub>COOH получены: 2-метил-3-гексадецил-1,4-нафтохинон, т. пл. 92—93°, и 2-метил-3-октадецил-1,4-нафтохинон, т. пл. 93—94°. J. Kovář

5Ж374. Строение рибитилптеридина, вырабатываемого дрожжами *Eremothecium ashbyii*. McNutt Walter S. The structure of a ribityl pteridine produced by the yeast, *Eremothecium ashbyii*. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 1, 217—221 (англ.).—Продукт жизнедеятельности *E. ashbyii* — в-во «А» (РЖХимБх, 1958, № 17, 21915; № 15, 19294) идентичен с в-вом V» (РЖХим,

1959, № 14, 49712) и синтетич. продуктом (РЖХимБх, 1959, № 24, 31939) и является 6-метил-8-(1-D-рибитил)-2,4,7-триоксогексагидроптеридином (I). При введении в культуральную среду меченого гуанина U-C<sup>14</sup>, образуется высокоактивный I,  $\frac{1}{4}$  радиоактивности которого связана с уреидным C-атомом. При окислении I расходуется 3 моля NaJO<sub>4</sub> и образуется 1 моль CH<sub>2</sub>O, 2 моля HCOOH и соединение, вероятно, имеющее строение (II). Восстановление II с помощью NaBH<sub>4</sub> приводит к 6-метил-8-(β-оксиэтил)-2,4,7-триоксогексагидроптеридину (III), полученному и синтетически.

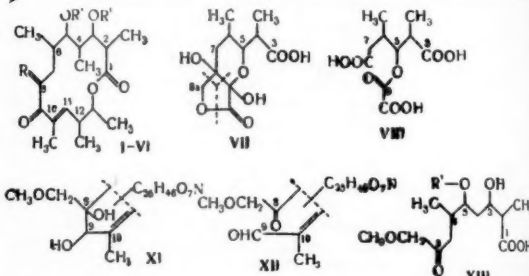


К р-ру 123 мг I в 5 мл воды добавляют р-р 260 мг NaJO<sub>4</sub> в 10 мл воды, через 20 мин. выпадает II, выход 67 мг, т. пл. 213—215°, т. разл. ~245°; на бумаге дает два флуоресцирующих пятна с R<sub>f</sub> 0,43 и 0,39 (р-ритель n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH-вода-CH<sub>3</sub>COOH). Р-р 10 мг II в 3 мл теплой воды охлаждают, добавляют к р-ру 10 мг NaBH<sub>4</sub> в 1 мл воды, через  $\frac{1}{2}$  часа доводят до pH 1, хроматографируют на бумаге (р-ритель сп.-вода-конц. NH<sub>4</sub>OH, 40:8:4), получают два пятна, R<sub>f</sub> 0,48 и 0,55; последнее идентифицировано с синтетич. III. В р-рителе n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH-вода-NH<sub>4</sub>OH для III R<sub>f</sub> 0,44. К суспензии 1,49 г 6-хлор-2,4-диоксипиримидина (IV) в 12 мл воды добавляют 1,2 г NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; образуется соль IV, т. пл. 194—196°. Смесь нагревают в запаянной трубке (7 час., 120—130°), получают 6-(β-оксиэтиламино)-2,4-диоксипиримидин (V), выход 0,71 г, т. пл. 253—256° (из воды). К охлажд. р-ру 40 мг V в 2 мл воды добавляют 40 мг NaNO<sub>2</sub> и каплю лед. CH<sub>3</sub>COOH, выпадают красные кристаллы 5-нитро-6-(β-оксиэтиламино)-2,4-диоксипиримидина (VI), выход 32 мг, т. пл. 255° (разл.), R<sub>K</sub> 4,5. К суспензии VI (из 0,7 г V) добавляют 1,5 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, желтый р-р сгущают при 50° до объема 2 мл, получают желтые кристаллы, по-видимому, 5-амино-V, т. пл. >315°; его растворяют в 5 мл воды, добавляют 5 капель лед. CH<sub>3</sub>COOH и 2 мл CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, нагревают (90°, 1 час), упаривают, получают III, выход 0,25 г, т. пл. >315° (из 50%-ной CH<sub>3</sub>COOH). Синтез I проведен по описанному методу (РЖХимБх, 1959, № 23, 30758) через 6-(1-D-рибитиламино)-2,4-диоксипиримидин (VII), т. пл. 182—185°, Na-соль 5-нитро-VII, т. пл. 167—170° и Na-соль I, т. пл. 280—282°; кристаллизацией последней из воды + HCl + CH<sub>3</sub>OH получен I, т. пл. 259—262°. Приведены и обсуждены кривые потенциометрич. титрования I и II. Приведены кривые УФ-спектров I, II, III и ИК-спектра I, а также данные УФ-спектров № V и VI.

**5Ж375. Циклосерины и родственные соединения.** XI. 4-оксизоксазолидон-3 и некоторые его производные. Хомутов Р. М., Карпейский М. Я., Чжан Чжи-пин, Кочетков Н. К. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 9, 3057—3060. Предложен способ синтеза изоксазолидонов-3 взаимодействием эфиров β-галоидзамещ. пропионовых к-т с NH<sub>2</sub>OH в щел. среде. К 6,8 г NaOH в 10 мл воды прибавляют (—5°) по каплям р-р 6,1 г сульфата NH<sub>2</sub>OH и затем 6,1 г ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, перемешивают 2 часа при —5° и 2 часа при 20°, через 12 час. прибавляют 50 мл CH<sub>3</sub>OH, фильтрат упаривают, получают Na-соль изоксазолидона-3 (I изоксазолидон-3) (гидрат), т. пл. 61—62° (разл., из CH<sub>3</sub>OH-эф.), полуhydrat, т. пл. 68° (разл.) I, т. пл. 69—70° (разл., из CH<sub>3</sub>OH-эф.). R<sub>f</sub> 0,65 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH:CH<sub>3</sub>COOH:H<sub>2</sub>O 3:3:5, ватман № 1). Аналогично получены R-I (приведены R, т. пл. 77°, R<sub>f</sub> (в той же системе), т. пл. в °C Na-соли: 4-окси, 77, 0,32, 60—64 (разл.); 4-метокси, 78—79, 0,60, 65—68 (разл.); 4-этокси, —, —,

68 (разл.); 4-ацетокси, 91—92 (разл.), 0,50. — При гидрировании 0,48 г 4-окси-I в 20 мл CH<sub>3</sub>OH над PtO<sub>2</sub> выделено 0,38 г амида глицириновой к-ты (II), 0,52 г моногидрата 4-окси-I в 10 мл CH<sub>3</sub>OH насыщают HCl при 5°, через 24 часа упаривают до 3 мл, отфильтровывают хлоргидрат NH<sub>2</sub>OH, из фильтрата выделяют II. Все полученные соединения не обладают противомикробной активностью. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 19, 57294.

**5Ж376. Структура олеандомицина.** Hochstein F. A., Els Hans, Selmer W. D., Shapiro B. L., Woodward R. B. The structure of oleandomycin. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 12, 3225—3227 (англ.). Предлагается структура антибиотика олеандомицина (I), C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>O<sub>12</sub>, содержащего дезоксисахара — дезозамин Ia и L-олеандрозу (РЖХим, 1956, № 16, 50634, 1959, № 5, 15549). Мягким щел. гидролизом I получают ангидроолеандомицин C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>O<sub>11</sub>N (II), т. пл. 201—202°. Гидролизом II (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>OH) получены дамилангидролизид C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>O<sub>9</sub>N (III), т. пл. 115°, и дамилангидролизид-метоксигидрин C<sub>29</sub>H<sub>51</sub>O<sub>9</sub>N (IV), т. пл. 79—80°. Взаимодействием III с HBr-к-той получен дамилангидролизид-бромгидрин C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>O<sub>9</sub>N · HBr (V), т. пл. 149°. При гидро-



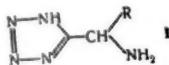
I R = —OCH<sub>2</sub>—, R' = остаток олеандрозы; 10—11 — простая связь; при C<sub>(11)</sub> находится OH-группа. II R = —OCH<sub>2</sub>—, R' = остаток олеандрозы; III R = —OCH<sub>2</sub>—, IV R = CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub> + OH; V R = BrCH<sub>2</sub> + OH; VI R = —OCH<sub>2</sub>—, R' = H. Неуказанные R = остатки дезозамина, неуказанные R' = H.

лизе V в бензоле водн. HBr получают Ia и ангидролизидбромгидрин (VI), C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>Br, т. пл. 166—167°. Превращают VI в эпоксид VII, C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>, т. пл. 228—230°. Гидрированием VI над Pt в CH<sub>3</sub>COOH получают дигидроизоангидролизид C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>, т. пл. 165—167°, который не образует CH<sub>3</sub>I, в отличие от дигидроангидролизидной к-ты C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>O<sub>7</sub>, т. пл. 173—174°. Это подтверждает наличие лактоного кислорода и CH<sub>2</sub>-группы у C<sub>(12)</sub>. При периодатно-перманганатном окислении (РЖХим, 1956, № 16, 50634) III двойная связь C<sub>(10)</sub>—C<sub>(11)</sub> не раскрывается; при окислении сырого продукта гидролиза с помощью HNO<sub>3</sub> получают лактон C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub> (VII), т. пл. 252—254°. Окислением VII периодатом и последующим гидролизом получен HCHO и эфир (VIII). Обработкой к-той VIII гидролизуют, лактонизируют и этерифицируют диазометаном в 2-оксо-4-метил-5-(α-метоксикарбонил)-метил-тетрагидрофуран (IX). Превращают IX в 1-метилвый эфир 2,4-диметил-транс-транс-гексен-2-диовой 1,6-к-ты (X), т. пл. 135—136,5°, полученный встречным синтезом. Таким образом, подтверждается наличие эпоксидного кольца у C<sub>(8)</sub>, карбонильной группы у C<sub>(9)</sub>, OH-группы у C<sub>(5)</sub> и CH<sub>2</sub>-группы у C<sub>(4)</sub> и C<sub>(6)</sub>. Гидрированием и ацетилизацией IV получают моноацетат дигидро-IV C<sub>31</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>11</sub> · CHCl<sub>3</sub> (XI), т. пл. 194—196°. Окислением XI периодатом получают α,β-ненасыщ. альдегид (XII), гидролизом которого получены к-ты C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>8</sub> · H<sub>2</sub>O (XIII), т. пл. 109—112°, и альдегид 2,4-диметил-транс-транс-гексен-2,6-двой-1 к-ты (XIV), динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 177—178°. Структурой XIV подтверждается наличие карбоксила у C<sub>(6)</sub>

и лактонного гидроксильного у C<sub>(13)</sub>. К-та XIII после гидролиза HCl-к-той в бензоле теряет остаток дезоамины (ДА) у C<sub>(5)</sub> и воду у C<sub>(2)</sub>-C<sub>(3)</sub>, лактонизуется у C<sub>(1)</sub>-C<sub>(5)</sub>. ДНФГ лактона, т. пл. 194—196°. Наличие ДА у C<sub>(5)</sub> и OH-группы у C<sub>(3)</sub> в XIII подтверждает взаимное расположение ДА и остатка олеандрозы в I. Для II, VI, XII и XIV приводятся данные УФ-спектров.

А. Мезенцев  
5Ж377. Химия антибиотиков бацидиомитов. Magliola Marcella. Aspetti chimici degli antibiotici da basidiomiceti, «Ann. chimica», 1960, 50, № 3-4, 455—490 (итал.).—Обзор. Библ. 102 назв.

5Ж378. Тетразольные аналоги аминокислот. McManus J. M., Herbst Robert M. Tetrazol analogs of amino acids. «J. Organ. Chem.», 1959, 24, № 11, 1643—1649 (англ.).—Синтезированы аналоги (I) следующих аминокислот, в которых карбоксильная группа замещена тетразольным циклом: глицина, DL-аланина, β-аланина, DL-фенилаланина и DL-триптофана. I получают несколькими способами. Метод А. N-бензиламид α-тетразолилкетонаты обрабатывают последовательно PCl<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, фталимидом калия, гидролизом и восстанавливают. Метод Б. N-фталимидокислоту превращают во фталимидонитрил, который под действием Al(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с последующим гидролизом дает I. Метод В. Алкилируют апетаминотиоантискусный эфир и затем обрабатывают Al(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, гидролизуют и декарбоксилируют. Определены константы диссоциации I, 0,1 моля 1-бензил-5-



хлорметилтетразола кипятят 5 час. с 0,114 моля фталимида калия в 250 мл ксилола, фильтруют и охлаждают; выход 1-бензил-5-фталимидометилтетразола (II) 83%, т. пл. 132—133° (из толуола). 10,6 г II в 120 мл абс. спирта кипятят 3 часа с 33 мл 1 M р-ра N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, упаривают, остаток нагревают 10 мин. при 50° с 75 мл 2 н. HCl, упариванием фильтрата выделяют хлоргидрат 1-бензил-5-аминометилтетразола (III), выход 53%, т. пл. 228—229° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). 10,5 г III в 200 мл абс. спирта и 30 мл воды восстанавливают над 5%-ным Pd/C при 3,3 ат и 60°, фильтруют, упаривают и остаток в р-ре абс. спирта обрабатывают 3,6 г пиридина; выход 5-аминометилтетразола (IV) 85%, т. пл. 267° (разл.; из сп.) pK<sub>1</sub> 2,62, pK<sub>2</sub> 8,54. 46,5 г фталимидоацетонитрила (получен из фталимида калия и хлорацетонитрила, выход 64%, т. пл. 127,5—128,5°) и 50 г Na<sub>3</sub> в 400 мл тетрагидрофурана (ТГФ) обрабатывают 35 г AlCl<sub>3</sub> в 300 мл ТГФ, кипятят 24 часа, отгоняют ТГФ, поддерживая постоянный объем добавлением воды. Фильтрат суспендируют в 450 мл воды и 50 мл конц. HCl, через час отфильтровывают 5-фталимидометилтетразол (V), выход 89%, т. пл. 234—235° (разл.; из сп.-этилацетат). 45,8 г V в 300 мл абс. спирта кипятят 3 часа с 200 мл 1 M р-ра N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, фильтруют, нагревают 15 мин. при 50—55° осадок с 450 мл 2 н. HCl, из фильтрата выделяют хлоргидрат IV, из которого с помощью пиридина выделяют IV, выход 74%; N-ацетильное производное IV получено нагреванием с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH, т. пл. 159,5—161° (из амилацетата); N-бензоильное производное IV, т. пл. 229,5—230° (разл.; из воды). N-Фенил-N'-(5-тетразоилметил)-мочевину получают из IV и фенилизотиоаната, т. пл. 194,5—195° (разл.; из воды). N-Бензил-α-бромпропионамид (VI) получен из бензилаланина и α-бромпропионилбромидом, выход 52%, т. пл. 91,5—92,5°. 22,2 г фталимида калия и 24,2 г VI в 75 мл диметилформамида нагревают 1 час на паровой бане, разбавляют 100 мл CHCl<sub>3</sub> и 250 мл воды и из органич. слоя выделяют N-бензил-α-фталимидпропионамид (VII), выход 59%, т. пл. 141—142° (из толуола). 6,2 г VII в 400 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> обрабатывают 4,2 г PCl<sub>5</sub>, через 2 часа добавляя 20 мл бензоильного

р-ра 2,78 г N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, перемешивают еще 2 часа, затем кипятят 2 часа и отфильтровывают 1-бензил-5-N-фталимидометилтетразола, выход 88%, т. пл. 146—147° (из толуола). Аналогично вышеописанному, получен хлоргидрат 1-бензил-5-α-аминометилтетразола, выход 60%, т. пл. 184—184,5° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), восстановлением 0,5 г которого над 5%-ным Pd/C при 50—55° получают 5-α-аминометилтетразол (VIII), выход 110 мг, т. пл. 267—268° (с разл.), pK<sub>1</sub> 2,63, pK<sub>2</sub> 8,77. 68,5 г фталид-DL-аланина в 500 мл бензола обрабатывают 61,3 г SOCl<sub>2</sub>, нагревают до образования прозрачного р-ра, при 15° пропускают NH<sub>3</sub>, фильтруют, суспендируют в 1 л воды и отфильтровывают α-фталимидпропионамид, выход 64%, т. пл. 200—210°. Дегидратацией его в пиридине под действием бензолсульфохлорида получают α-фталимидпропионитрил, выход ~100%, т. пл. 136—138° (из метанола). Аналогично V синтезируют 5-α-фталимидометилтетразол, выход 91%, т. пл. 229—231° (разл.; из воды). Аналогично IV получают VIII, выход 40%, т. пл. 272—273° (разл.; из воды); N-ацетильное производное (т. пл. 145—145,5°, из амилацетата); N-бензоильное производное (т. пл. 176—177°, затем 199—200°, из воды). N-Фенил-N'-(α-5-тетразоилэтил)-мочевина, т. пл. 184—185° (разл.; из воды). N-Фталид-β-аланин с SOCl<sub>2</sub> превращают в β-фталимидпропионилхлорид и затем в N-бензил-β-фталимидпропионамид (IX), выход 82%, т. пл. 108—108,5° (из абс. сп.). 35,1 г IX обрабатывают 2 часа при 60° PCl<sub>5</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, затем HN<sub>3</sub>, и аналогично вышеописанному из бензоильного слоя выделяют 1-бензил-5-β-фталимидометилтетразол, выход 67%, т. пл. 159—159,5° (из толуола). Обработкой N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> последний превращают в хлоргидрат 1-бензил-5-β-аминометилтетразола, выход 75%, т. пл. 138,5—139,5° (из водн. изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH); гидрированием получают хлоргидрат 5-β-аминометилтетразола (хлоргидрат X), выход 37%, т. пл. 127,5—129° (из сп.-эф.). β-Фталимидпропионитрил обрабатывают азидом алюминия в ТГФ, выход 5-β-фталимидометилтетразола 94%, т. пл. 249,5—250,5° (из сп.-этилацетата), действием N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> его превращают в хлоргидрат, выход 84%, т. пл. 130—132°. 7,45 г хлоргидрата X в 65 мл воды оставляют на 24 часа в темноте с 6,1 г Ag<sub>2</sub>O, фильтрат насыщают H<sub>2</sub>S, упаривают и осаждают ацетоном X, выход 58%, т. пл. 223—224° (разл.), pK<sub>1</sub> 3,99, pK<sub>2</sub> 9,58. N-ацетильное производное, т. пл. 202—203° (из амилацетата), N-бензоильное производное, т. пл. 200,5—201° (разл.; из воды), N-фенил-N'-(β-5-тетразоилэтил)-мочевина, т. пл. 199—199,5° (разл.; из водн. сп.). Хлорангидрид N-фталид-β-фенилаланина (получен с PCl<sub>5</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, выход 97%, т. пл. 134—136°) обрабатывают аммиаком и затем бензолсульфохлоридом в пиридине, образовавшийся N-фталимид-β-фенилпропионитрил (8,1 г) с 6,5 г Na<sub>3</sub> и 4,4 г AlCl<sub>3</sub> в 75 мл ТГФ дает 5-(α-фталимидо-β-фенилэтил)-тетразол, выход 9%, т. пл. 212,5—213° (разл.; из этилацетата). Обработка его N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и подкисление до pH ~5 приводит к 5-(α-амино-β-фенилэтил)-тетразолу (XI), выход 82%, т. пл. 271—272° (разл.). pK<sub>1</sub> 1,93, pK<sub>2</sub> 8,18. 67,8 г этилового эфира α-ацетамидо-α-циано-β-фенилпропионовой к-ты (получен по методу N. Albertson, B. Tuller, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 502) кипятят 24 часа с 50 г Na<sub>3</sub> и 34,1 г AlCl<sub>3</sub> в 550 мл ТГФ и из полученной Al-соли подкислением выделяют 8 г этилового эфира α-ацетамидо-α-5-тетразоил-β-фенилпропионовой к-ты (XII), т. пл. 147,5—148,5° (из сп.). При кипячении его с конц. HCl и обработке NH<sub>4</sub>OH до pH 6 получают XI, выход 72%, т. пл. 276—278° (разл.); XI получен также гидролизом Al-соли конц. HCl. N-Ацетильное производное XI, т. пл. 226° (из водн. сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 234—235° (разл.; из водн. сп.), N-фенил-N'-(α-5-тетразоил-β-фенилэтил)-мочевина, т. пл. 188,5—189,5° (разл.; из водн. сп.). 1,5 г XII кипятят 1 час. с 0,8 г NaOH в 16 мл воды, подкисляют и выделяют α-ацетамидо-α-5-тетразоил-β-фенилпропионовую к-ту, т. пл. 110°, при дальнейшем нагреванием выделя-



отся газ, в-во твердеет и плавится вновь при 224—225° (из ТГФ-пепт. эф.). Прибавляют р-р 13,3 г  $\text{AlCl}_3$  в 200 мл ТГФ к 19,5 г  $\text{NaN}_3$  в 50 мл ТГФ, кипятят 1 час и при ~20° добавляют 29,9 г этилового эфира  $\alpha$ -ацетамидо- $\alpha$ -циано- $\beta$ -3-индолилпропионовой к-ты, кипятят 24 часа, добавляют 150 мл воды, при 5° за 20 мин. нейтрализуют 50 мл конц.  $\text{HCl}$ , выливают в 300 мл эфира и из органич. слоя выделяют этиловый эфир  $\alpha$ -ацетамидо- $\alpha$ -5-тетразоил- $\beta$ -3-индолилпропионовой к-ты (XIII), выход 32%, т. пл. 183—185° (разл.; из хлф.). 6,8 г XIII кипятят 3 часа с 3,2 г  $\text{NaOH}$  в 32 мл воды и подкислением выделяют  $\alpha$ -ацетамидо- $\alpha$ -5-тетразоил- $\beta$ -3-индолилпропионовую к-ту (XIV), т. пл. 153—155° (разл.; из воды). При кипячении 7,4 г XIV в 200 мл воды (2,5 часа) образуются 5-( $\alpha$ -ацетамидо- $\beta$ -3-индолил-этил)-тетразол, выход 91%, т. пл. 223—223,5° (разл.; из воды). 1,3 г ацетильного производного в 16 мл воды кипятят 12 час. с 1,3 г  $\text{NaOH}$ , при pH 5 выделяют 5-( $\alpha$ -амино- $\beta$ -3-индолилэтил)-тетразол, выход 70%, т. пл. 268,5—269° (разл.; из воды). С. Аваева

**5Ж379.** Расщепление аланина и выделение каждого из трех С-атомов в виде карбоната Ва. Bricteux-Grégoire S., Verly W. G., Dewandre A. Dégradation de l'alanine et isolement de chacun de ses trois carbones sous forme de carbonate de baryum. «Bull. Soc. chim. belg.», 1960, 69, № 3-4, 217—223 (франц.; рез. англ.).—Аланин, меченный  $\text{C}^{14}$ , окисляют  $\text{KMnO}_4$  до  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $\text{CO}_2$  определяют в виде  $\text{BaCO}_3$ , а  $\text{CH}_3\text{COOH}$  разлагают пиролизом до  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  (после сжигания) превращают также в  $\text{BaCO}_3$ . Таким образом определяют отдельно радиоактивность каждого из 3 атомов углерода аланина. Все три атома углерода в аланине оказались радиоактивными. М. Б.

**5Ж380.** Синтез  $\beta$ -[м-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил]-DL- $\beta$ -аланина. Johnson J. M. Synthesis of  $\beta$ -[m-di-(2-chloroethyl)aminophenyl]-DL- $\beta$ -alanine. «Chemistry and Industry», 1960, № 30, 966—967 (англ.).—Синтезированы  $\beta$ -[м-ди-(2-хлорэтил)-аминофенил]-DL- $\beta$ -аланин (I), активный против крысиной карциномы Уокера 256 в дозах 5 мг/кг, для крысы  $\text{LD}_{50}$  65—70 мг/кг.  $\beta$ -[м-нитрофенил]-DL- $\beta$ -аланин получают из м-нитробензалдегида, малоновой к-ты и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  в спирте. Его превращают далее в хлоридат метилового эфира (т. пл. 167—168°) и затем с фталевым ангидридом в метиловый эфир  $\text{N}^{\alpha}$ -о-карбоксибензоил- $\beta$ -(м-нитрофенил)-DL- $\beta$ -аланина, т. пл. 117—119° (из этилацетата-пепт. эф.). При обработке его  $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают метиловый эфир  $\beta$ -(м-нитрофенил)-N-фталил-DL- $\beta$ -аланина, выход 82%, т. пл. 117—118° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); восстановление последнего соединения над 5%-ным  $\text{Pd/C}$  дает метиловый эфир  $\beta$ -(м-аминофенил)-N-фталил-DL- $\beta$ -аланина, выход 82%, т. пл. 132—134° (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Взаимодействие его с окисью этилена и  $\text{PCl}_5$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$  с последующим гидролизом дает I, выход 42% т. пл. 169,5—171° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). С. Аваева

**5Ж381.** Синтез DL-гистидина. Феофилактов В. В., Иванова Т. Н. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева», 1960, вып. 52, 443—450.—По методу В. В. Феофилактова через арилгидразоны  $\alpha$ -кетокислот получен гистидин (I). Из 4(5)-оксиметалимидазола (пикрат, т. пл. 200—203°; хлоридат, т. пл. 106—107°) действием  $\text{PCl}_5$  получен хлоридат 4(5)-хлорметалимидазола (II), выход 83—85%, т. пл. 141—142°. К 0,02 M II в 20 мл спирта и 0,04 M диэтилового эфира малоновой к-ты прибавляют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,92 г Na в 15 мл сп.), нагревают 2 часа до 100°, фильтруют, упаривают, добавляют разб.  $\text{HCl}$  и промывают эфиром; подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и в-во экстрагируют в эфир. Эфирный р-р упаривают, добавляют 2,5 г  $(\text{COOH})_2$  в 30 мл воды и получают оксалат имидазолилметилмалоновой кислоты (III), выход 34%, т. пл. 158—159°. К 0,01 M III в 140 мл воды прибавляют при перемешивании р-р  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}$  (из 0,01  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{H}_2 \cdot \text{HCl}$ ) и твердый  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при 0° и через ~2 часа в-во экстрагируют эфиром, упаривают,

омывают 10%-ным водно-спирт. р-ром  $\text{NaOH}$  ~24 часа (~20°), упаривают, промывают эфиром, при 0° подкисляют  $\text{HCl}$  и получают фенилгидразон имидазолилмалоновой к-ты (IV), выход 45%, т. пл. 127—128° (разл.). К р-ру 0,005 M IV в 15 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют при ~100° 2,5 г Zn и воду (дважды по 15 мл), через 2 часа фильтруют, промывают эфиром, пропускают ток  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтрат упаривают, остаток растворяют в воде и добавляют спирт, насыщенный  $\text{HCl}$ , выпадает дихлоргидрат I, выход 34,6%, т. пл. 234—236° (разл.). В. Максимова

**5Ж382.** Новый путь синтеза пептидов. Zaoral M., Arnold Z. A novel peptide synthesis. «Tetrahedron Letters», 1960, № 14, 9—12 (англ.).—В качестве эффективного конденсирующего средства в синтезе пептидной связи предложен иммоний хлорид  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CHCl}]+\text{Cl}^-$  (I), полученный из диметилформамида и карбонилхлорида. К 1 молю замещ. аминокислоты или пептида добавляют при -5°, -10° 1 моль I в подходящем р-рителе [напр.,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ], затем реакционную смесь прибавляют при 0° к р-ру 1 моля хлоридата эфира аминокислоты или пептида, содержащего 3 моля третичного амина. Так получены (перечисляются производные пептидов, выход %, т. пл. в °C): этиловый эфир фталилглицилглицина, 86, 194; метиловый эфир *n*-толуолсульфо-*l*-лейцилглицина, 78, 116—117; метиловый эфир карбообензоксик(кбз)-глицилглицина, 77, 66—67; метиловый эфир *S*-бензил-N-кбз-*l*-гистидинилглицина, 80, 106—107,  $[\alpha]_D^{25} -26,4 \pm 0,5$  (с 6; лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); этиловый эфир *S*-бензил-N-кбз-*l*-гистидинилглицина, 74, 99—100,  $[\alpha]_D^{25} -26,8 \pm 0,5$  (с 6; лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); этиловый эфир  $\text{N}^{\alpha}$ -кбз- $\text{N}^{\alpha}$ -*n*-толуолсульфо-*l*-лизилглицина, 75, 153—154; этиловый эфир  $\text{N}^{\alpha}$ -(кбз-*l*-пролил)- $\text{N}^{\alpha}$ -*n*-толуолсульфо-*l*-лизилглицина, 88, 151—152. При использовании *S*-бензил-N-кбз-гистидина в качестве карбоксильного компонента, не происходит рацемизации, синтез же этилового эфира ацетил-*l*-лейцилглицина сопровождается интенсивной рацемизацией. Предложен механизм реакции.

С. Аваева  
**5Ж383.** Новые пептиды гистидина. Schneider Friedhelm. Neue Dipeptide des Histidins. «Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.», 1960, 320, № 1—3, 82—91 (нем.; рез. англ.).—Синтезированы дипептиды гистидина с серином, аспарагиновой к-той, глутаминовой к-той, глутамином, триптофаном и цистеином. Все синтезы проведены без защиты имидазольного кольца. Применены методы смешанных ангидридов и активированных эфиров, азидный и карбодиазидный. Метиловый эфир карбообензоксик(кбз)-*l*-гистидина [из 18 г дихлоргидрата метилового эфира *l*-гистидина (II)] обрабатывают гидраангидратом и получают кбз-*l*-гистидингидразид (II), выход 55%, т. пл. 173—175° (из водн.). К 6,06 г II в 30 мл 2 н.  $\text{HCl}$  прибавляют при -5° 1,5 г  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл воды, 5 мин. перемешивают при -5°, затем прибавляют 80 мл этилацетата и 25 мл 50%-ного р-ра  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Органич. слой отделяют, и смешивают с р-ром диэтилового эфира *l*-глутаминовой к-ты (из 5,7 г хлоридата) в эфире через 24 часа при 0° и 12 час. при ~20°, получают диэтиловый эфир кбз-*l*-гис-*l*-глутаминовой к-ты (III), выход 82%, т. пл. 145—147° (из сп.). Р-р 5 г метилового эфира кбз-*l*-гис-*l*-лейцина (IV) в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  насыщают  $\text{NH}_3$  при 0°, через 72 часа (20°), упаривают в вакууме и обрабатывают ацетоном, получают кбз-*l*-гис-*l*-лейцинамид, выход 90%, т. пл. 188—189° (из ацетона). Аналогично готовят кбз-гис-*l*-триптофанамид, выход 80%, т. пл. 195—197° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -эф.). К 8,9 г  $\gamma$ -метилового эфира кбз-*l*-глутаминовой к-ты в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляют 4,8 мл триэтиламина и при -5° 3 мл  $\text{SiCOOCN}_2$ . Через 15 мин. вносят р-р 7,4 г I и 9,6 мл триэтиламина в 70 мл  $\text{CHCl}_3$ , перемешивают 1 час при 0°, упаривают, остаток растворяют в горячем спирте, охлаждают и до-

~24 часа. 0° подкис- олихиро- 127—128° ООН при- по 15 мл), и, пропу- растворя- ICl, выпя- 234—236° Максимо- Загора Tetrahed- рство афе- тизе пеп- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N- мамида в- лоты для подхо- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, э- 0° к р-ру пептида, получены од %, т. цина, 86, глицине, (кбз) гли- бензил-N- 26,4 ± 0,5- ил-N-кбз- 26,8 ± 0,5- з-N<sup>ε</sup>-л-то- этиловый р-л-лиз- бензил-N- мпONENT, вого афе- нтевиз- ция. С. Аваем leider «Норре- 3, 82—91- гисти- аминовой Все сик- кольца и актив- ий. Мети- [из 18 г (I)] обра- з-л-гисти- (из во- при —5° вают при в 25 мл т, и сме- аминовой часа при афе при кбз- т, п. п. кбз-л-гис- NH<sub>2</sub> при обра- бинамид, алогично т, п. п. го афе ибавляют H<sub>2</sub>. Через амина в аривают, ают и до-

бавлением petr. эфира выделяют метиловый эфир γ-метилового эфира кбз-л-глут-л-гистидина (V), выход 70%, т. пл. 154—155° (из сп.). К 2,8 г кбз-л-глутамина и 2,5 мл триэтиламина приливают 2 мл хлорацетонитрила и нагревают 2 часа при 50—70°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл этилацетата, сгущают в вакууме и после добавления petr. эфира получают цинанметиловый эфир кбз-л-глутамина (VI), выход 80%, т. пл. 135°. 960 мг VI выносят в р-р 1,2 г метилового эфира L-гистидина (VII) (из I действием NH<sub>3</sub> в CHCl<sub>3</sub>) в 6 мл ацетонитрила и подогревают до растворения через 48 час. (~20°), выделяют метиловый эфир кбз-л-глут-NH<sub>2</sub>-L-гистидина, выход 60%, т. пл. 190—191° (из воды). К 3,45 г N-кбз-S-бензил-L-цистеина в 50 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют 1,7 г VII, охлаждают до —10° и прибавляют по каплям 2,24 г дициклогексилкарбодиимида в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> через 12 час. при —10° и 24 часа при 20°, прибавляют несколько капель лед. CH<sub>3</sub>COOH и фильтрат упаривают в вакууме. Получают метиловый эфир N-кбз-S-бензил-L-цистеинил-L-гистидина (VIII), выход 60%, т. пл. 138—140° (из сп.). Азидным методом полученные следующие эфиры пептидов (перечисляются эфир, выход в %, т. пл. в °C): метиловый эфир кбз-л-гис-л-лейцина, 80, 126—128 (из ацетон-вода); диэтиловый эфир кбз-л-гис-л-аспарагиновой к-ты, 76, 140—142 (из сп.); метиловый эфир кбз-л-гис-л-серина, 75, 140—142 (из сп.); метиловый эфир кбз-л-гис-л-серина, 60, 130—133 (из сп.); метиловый эфир кбз-л-гис-л-триптофана, 45, 163—164 (из сп.-эф.); метиловый эфир кбз-л-гис-л-(S-бензил)-цистеина, 76, 116—118 (из сп.); метиловый эфир кбз-л-гис-л-гистидина, 35, —. К 3 г IV в 10 мл абс. спирта прибавляют 1 мл 100%-ного гидразингидрата и через 24 часа (~20°) выделяют кбз-л-гис-л-лейцингидразид (IX), т. пл. 177—178° (из сп.). К р-ру азиды (из 2,5 г гидразида кбз-л-серина) в CHCl<sub>3</sub> прибавляют р-р VII (из 2,8 г I) в CHCl<sub>3</sub>; через 12 час. р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH<sub>3</sub>OH, смешивают с 1,2 мл гидразингидрата и выделяют гидразид кбз-л-сер-л-гистидина, т. пл. 184—186° (из сп.). К р-ру VII (из 10 г I) в 20 мл абс. CH<sub>3</sub>OH прибавляют 3 мл гидразингидрата и оставляют на 72 часа (20°), затем р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH<sub>3</sub>OH, вливают по каплям в 200 мл эфира, получают гидразид L-гистидина, т. пл. 119—121° (из CH<sub>3</sub>OH-эф.). Аналогично синтезируют (перечисляются гидразид, т. пл. в °C): гидразид кбз-л-гис-л-гистидина, 148—150 (из сп.); гидразид кбз-л-гис-л-серина (X), 195—197 (из воды); гидразид кбз-л-глут-NH<sub>2</sub>-L-гистидина, 189—192 (из сп.); гидразид кбз-л-гис-л-триптофана, 114—115 (из воды). 2,36 г III в 8 мл диоксана и 2,6 мл 4 н. NaOH оставляют на 1 час при ~20°, нейтрализуют 5 н. HCl, упаривают в вакууме досуха и получают кбз-л-гис-л-глутаминовую к-ту, выход 65%, т. пл. 169—171° (из воды). 2,49 г VIII гидролизуют 10 мл CH<sub>3</sub>OH и 5,2 мл 1 н. NaOH, 10 мин. при ~20° нейтрализуют 2 н. HCl и получают N-кбз-S-бензил-L-цистеинил-L-гистидин, выход 70%, т. пл. 149—152° (из сп.). Аналогично получают (перечисляются кбз-пептид, выход в %, т. пл. в °C): кбз-л-гис-л-аспарагиновая к-та, 72, 222 (из воды); кбз-л-гис-л-серин (XI), 87, 202—204 (из воды); кбз-л-гис-л-(S-бензил)-цистеин, 65, 191—192 (из сп.); кбз-л-гис-л-триптофан, 70, 172—175 (из сп.); кбз-л-глут-л-гистидин, 55, 191—193 (из сп.). Омывание V не привело к однородному в-ву. При отщеплении кбз-группы от IX и X образуются соединения неустойчивого строения. 1,2 г XI в 20 мл воды, 10 мл CH<sub>3</sub>OH и 0,5 мл CH<sub>3</sub>COOH гидролизуют 2 часа над 10%-ным Pd/C. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 5 мл горячей воды и выселяют L-гис-л-серин абс. спиртом, т. пл. 140—142°. Аналогично выделяют (перечисляются пептид, т. пл. в °C): L-гис-л-глутаминовая к-та, 219—220; L-гис-л-аспарагиновая к-та, 140—141; L-гис-л-триптофан, >160; метиловый эфир L-гис-л-лейцина, дихлоргидрат, 132—135

(разл.); амид L-гис-л-лейцина, дихлоргидрат, 195—200 (разл.). 1 г кбз-л-глут-л-гистидина нагревают 70 мин. в 10 мл конц. HCl при 37°. Р-р упаривают (20°), остаток растворяют в 5 мл воды, прибавляют диэтиламин до pH ~7, упаривают досуха, остаток экстрагируют теплым абс. спиртом и получают L-глут-л-гистидин, т. пл. 177—178° (из водн. сп.).

М. Коновалова

5Ж384. Аминокислоты и пептиды. XXVIII. Синтез *трео*- и *эритро*-DL-α,γ-диамино-β-оксимасляной кислоты (γ-аминотреонина и γ-аминоаллотреонина). Sicher J., Rajšner M., Rudinger J., Eckstein M., Sorm F. Amino-acids and peptides. XXVIII. Synthesis of threo- and erythro-dl-α,γ-diamino-β-hydroxybutyric acid (γ-aminothreonine and γ-aminoallothreonine). «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1959, 24, № 11, 3749—3729 (англ.; реж. русск.).—Синтезированы *трео*- и *эритро*-DL-α,γ-диамино-β-оксимасляные к-ты (Ia и Ib). Гидрированием 3,4-дихлорметоксипиразолина (II) получена смесь *цис*- и *транс*-3-амино-4-карбометоксипирилоидонов-2 (*цис*-III, *транс*-III). *Транс*-III превращен в *транс*-3-бензамидо-4-карбометоксипирилоидон-2 (*транс*-IV), который по Курциусу через гидразид *транс*-3-бензамидо-4-карбоксипирилоидона-2 (*транс*-V) и азид превращен в *транс*-3-бензамидо-4-карбобензоксикаминопирролоидон-2 (*транс*-VI). Соответствующая р-ция с *цис*-III или же *цис*-IV ведет к лактаму *цис*-1-бензоил-4-аминометилимидазолидон-2-карбоновой-5 к-те (VII). Деаминарование *транс*-3-бензамидо-4-аминопирролоидона-2 (полученного гидролизом *транс*-VI) при помощи HNO<sub>2</sub> протекает стереоспецифично и дает лактам *цис*-2-фенил-4-карбокси-5-аминометил-Δ<sup>2</sup>-оксазолина (VIII), кислый гидролиз которого дает Ib. Бензоилирование и этерификацией Ib получен метиловый эфир *эритро*-α,γ-дибензамидо-β-оксимасляной к-ты (IX). Инверсия при β-углероде IX проведена превращением в 2-фенил-5-(α-бензамидокарбометоксиметил)-Δ<sup>2</sup>-оксазолин (X) или *цис*-2-фенил-4-карбометокси-5-метилбензоиламино-Δ<sup>2</sup>-оксазолин (XI), гидролиз оксазолина ведет к Ia. Опыты получения *трео*-α,β,γ-триаминомасляной к-ты путем кислотного гидролиза *транс*-VI были неуспешными, так как раскрытие кольца не наступает даже при 40-часовом кипячении с 6 н. HCl-к-той; образуется только *транс*-3,4-диаминопирролоидон-2; *цис*- и *транс*-III при кислотном гидролизе дают соответствующие стереоизомерные α-амино-α'-аминометилатариные к-ты (XII). *Цис*-IV нагреванием с катализом кол.-вом CH<sub>3</sub>ONa легко переходит в *транс*-IV. Р-р 85 г II в 450 мл CH<sub>3</sub>OH гидролизуют 3 часа над 10—15 г скелетного Ni при 60—65° и 75—95 ат, фильтрат насыщают при 5° сухим HCl и через 12 час. отфильтровывают хлоргидрат *транс*-III, выход 56%, т. пл. 222° (разл.; из 95%-ного сп.). После повторной кристаллизации *транс*-III из CH<sub>3</sub>OH из маточных р-ров выделяют хлоргидрат *цис*-III, т. пл. 185° (разл.). Если неочищ. фильтрат после предыдущего гидролиза упаривать досуха и сухой остаток растворять в 15%-ной HCl, выделяется в течение 12 час. небольшое кол-во хлоргидрата *транс*-3-амино-4-карбоксипирилоидона-2, т. пл. 237° (разл.; из водн. сп.), бензоилированием которого получен *транс*-3-бензамидо-4-карбоксипирилоидон-2, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>OH, выход 72%, т. пл. 217—218° (из 80%-ного CH<sub>3</sub>OH); метиловый эфир (*транс*-IV), т. пл. 203° (из CH<sub>3</sub>OH). К 19,5 г *транс*-III в 200 мл CHCl<sub>3</sub> при 0° прибавляют 19,5 г N-этилпиретидина в 60 мл CHCl<sub>3</sub> и 12,5 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl в 60 мл CHCl<sub>3</sub>. Через час при ~20° добавляют 50 мл воды и отфильтровывают *транс*-IV, выход 70%, т. пл. 203°. Аналогично из *цис*-III получают (*цис*-IV), т. пл. 195° (из 75%-ного водн. CH<sub>3</sub>OH). Горячий р-р 16,5 г *транс*-III в 150 мл CH<sub>3</sub>OH смешивают с 20 мл 40%-ного N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, оставляют при 0° и отфильтровывают (*транс*-V), т. пл. 247,5—248,5° (из CH<sub>3</sub>OH). Аналогично из *цис*-IV образуется *цис*-V, выход 72%, т. пл. 237° (из CH<sub>3</sub>OH). Более выгодным является получение *транс*-V прямо из смеси *цис*- и *транс*-III. Смесь бензоилируют, неочищ.

смесь *цис*- и *транс*-IV изомеризуют при помощи  $\text{NaOCH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и из неочищ. *транс*-IV действием  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получают *транс*-V с 75–80%-ным выходом в пересчете на смесь *цис*- и *транс*-IV. К смеси 9,8 г *транс*-V, 75 мл 3%-ной  $\text{HCl}$ , 30 мл бензильного спирта и 45 мл этилацетата приливают по каплям при  $<5^\circ\text{C}$  10%-ного  $\text{NaNO}_2$  и перемешивают 10 мин. Слой разделяют, экстрагируют этилацетатом и соединенные этилацетатные экстракты упаривают, остаток нагревают при  $100^\circ$  до окончания выделения  $\text{N}_2$  и прибавляют этилацетат, выход *транс*-VI 78,5%, т. пл.  $183\text{--}184,5^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 2,62 г *цис*-V в 20 мл 3%-ной  $\text{HCl}$  прибавляют при охлаждении 8,5 мл 10%-ного  $\text{NaNO}_2$ , выделившийся азид (выход 100%) отсасывают, высушивают, смешивают с 20 мл диоксиана или бензильного спирта и нагревают 1 час на водяной бане. При охлаждении и прибавлении эфира через 12 час. получают VII, выход 77,6%, т. пл.  $231\text{--}232^\circ$  (из водн. сп.). 9,5 г *транс*-VI растворяют в 20 мл 35%-ного р-ра  $\text{HBr}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , оставляют стоять 2–3 часа, прибавляют 100 мл эфира, выделившийся в виде бромгидрата *транс*-3-бензамидо-4-амино-2-пирролидон (*транс*-XIII) высушивают при  $60^\circ$  в вакууме, растворяют в воде и в этом состоянии обрабатывают дальше, пикрат, гидрат, т. пл.  $220^\circ$  (из водн. сп.). Водн. р-р бромгидрата *транс*-XIII прибавляют к р-ру 10 г  $\text{NaNO}_2$  в 20 мл воды и по окончании выделения  $\text{N}_2$  и после 2-часового стояния при  $0^\circ$  отфильтровывают VIII, выход 56%, т. пл.  $223\text{--}224^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); пикрат, т. пл.  $184\text{--}185^\circ$  (из водн. сп.). Кипятят 5 час. 4 г VIII с 40 мл 6 н.  $\text{HCl}$ -к-ты, экстрагируют эфиром водн. слой, сгущают в вакууме и прибавлением спирта получают дихлоргидрат Iб, выход 73%, т. пл.  $240^\circ$  (разл.); монохлоргидрат, т. пл.  $229^\circ$  (разл.); монопикрат, гидрат, т. пл.  $195^\circ$  (из водн. сп.). Р-р 1 г дихлоргидрата Iб в 15 мл 1 н.  $\text{NaOH}$  бензоилируют 1,3 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и 1,3 мл 1 н.  $\text{NaOH}$  и получают эритро- $\alpha$ , $\gamma$ -дibenзамидо- $\beta$ -оксимасляную к-ту, выход 78,5%, т. пл.  $170\text{--}172^\circ$  (разл.; из воды); с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  получают IX, выход  $\sim 100\%$ , т. пл.  $160\text{--}162^\circ$  (из ацетона-петр. эф.). 0,5 г IX смешивают с 1,35 мл  $\text{SOCl}_2$  при охлаждении и оставляют стоять 12 час. при  $0^\circ$ .  $\text{SOCl}_2$  упаривают в вакууме при  $30^\circ$ , остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$ , смешивают с 7 мл 10%-ного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и хлороформный слой смешивают с р-ром 0,35 г пириновой к-ты в 50 мл эфира; выход пикрата X или XI 82%, т. пл.  $173\text{--}174^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипячением 0,37 г пикрата оксазолина с 6 мл 6 н.  $\text{HCl}$  в течение 5 час. получают Iа, пикрат, гидрат, т. пл.  $196\text{--}198^\circ$  (из водн. сп.). Кипячением 2,3 г *транс*-VI с 25 мл 6 н.  $\text{HCl}$  в течение 5 час., сгущением водн. слоя в вакууме и прибавлением спирта получают дихлоргидрат *транс*-3,4-диамино-2-пирролидона, выход 67%, гидрат теряет воду при  $163^\circ$  и не плавится до  $320^\circ$ ; дипикрат, т. пл.  $209^\circ$  (разл.; из воды); ди-*n*-толуол-сульфонат, т. пл.  $241\text{--}242^\circ$  (из сп.). Кипятят 5 час. 10 г *транс*-III с 6 н.  $\text{HCl}$ , упаривают в вакууме, растворяют в 10 мл воды, добавляют 25%-ный  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 7–8 и выделяют эритро-XII, выход 84%, пикрат, т. пл.  $252\text{--}255^\circ$  (разл.; из воды). Так же из *цис*-III образуется *трео*-XII,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , т. пл.  $>160^\circ$  (разл.). Бензоилированием 6 г эритро-XII 85 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  получают 10,8 г эритро- $\alpha$ -бензамидо- $\alpha'$ -бензамидометилантарной к-ты (XIV), т. пл.  $205^\circ$  (разл.; из водн. сп.). Аналогично получают *трео*- $\alpha$ -бензамидо- $\alpha'$ -бензамидометилантарную к-ту, т. пл.  $189\text{--}190^\circ$  (из водн. сп.). Кипячением 3 г XIV с 18 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  получено после охлаждения 2,1 г ангидрида *цис*- $\alpha$ -бензамидо- $\alpha'$ -бензамидометилантарной к-ты, т. пл.  $200^\circ$  (из ацетона-петр. эф.). Сообщение XXVII см. РЖХим, 1961, 2Ж349.

**5Ж385.** N-ди-(хлорэтил)-амиды аминокислотных кислот и их пептидов. I. Способ получения N-ди-(хлорэтил)-амида глицина и родственных ему соединений. Сафонова Т. С., Сергеевская С. И. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2432–2433.—Взаимодействие

эфиров триталлглицина или фталилглицина с диэтанол-амином получают N-триталлглицин-N'-ди-(оксипропил)-амид, т. пл.  $127\text{--}128^\circ$ , и N-фталилглицин-N'-ди-(оксипропил)-амид, т. пл.  $156\text{--}158^\circ$ ; фталильную или тритильную группы удаляют и, обрабатывая полученные соединения  $\text{SOCl}_2$ , получают хлоргидрат N-ди-(хлорэтил)-амида глицина, т. пл.  $154\text{--}155^\circ$ . Получены также N-ди-(оксипропил)-амиды N-тритил- $\alpha$ -аланина, N-фталил- $\alpha$ -аланина и N-фталил- $\beta$ -аланина. С. А.

**5Ж386.** Синтез глицил-L-гистидил-L-фенилаланил-L-аргинил-L-триптофилглицина и его меланоцитостимулирующая активность. Schnabel Eugen, Li Choh Hao. The synthesis of glycyl-L-histidyl-L-phenylalanyl-L-arginyl-L-tryptophyl-glycine and its melanocyte stimulating activity. «J. Biol. Chem.», 1960, 235, № 7, 2010–2012 (англ.).—Для исследования меланотропной активности синтезирован глицил-гис-фал-арг-трип-глицин (I) (все аминокислоты L-ряда). 4 г гидразида карбонзокси (кбз)-глицилгистидина (РЖХим, 1955, № 20, 46045) в 3 мл конц.  $\text{HCl}$  и 30 мл воды обрабатывают 0,3 г  $\text{NaNO}_2$ , добавляют  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до pH 9,5, экстрагируют азид этилацетатом и  $\text{CHCl}_3$  и прибавляют метилловый эфир (МЭ) фенилаланина в этилацетате, держат 24 часа на холоду и 24 часа при  $\sim 20^\circ$ , получают МЭ кбз-глицил-гис-фал-арг-трип-глицина (II, III пептид), т. пл.  $194\text{--}195^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -11,0^\circ$  (с 2;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 1,95 г II в 60 мл смеси спирта и диоксиана (1:1) обрабатывают при  $\sim 20^\circ$  7 мл 1 н.  $\text{NaOH}$ , через 1,5 часа прибавляют 1 н.  $\text{HCl}$  до pH 5,3, упаривают, получают III, выход 64%, т. пл.  $180\text{--}182^\circ$  (разл.; из пиридин +  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} 6,5^\circ$  (с 1; пиридин). 1,165 г III и 1,43 г МЭ тозил-арг-трип-глицина в 50 мл диметилформамида обрабатывают при  $0^\circ$  0,525 г дициклогексилкарбондимида в течение недели, очищают последовательным растворением в этилацетате и ацетоне, получают МЭ кбз-глицил-гис-фал-тозил-арг-трип-глицина (IV, V пептид), выход 65%, т. пл.  $124\text{--}127^\circ$  (ацетон-эф.),  $[\alpha]_D^{25} -18,2^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 1,6 г IV омывают в 60 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  (3 мл 1 н.  $\text{NaOH}$ ,  $\sim 20^\circ$ , 1,5 часа), получают V, выход 70%, т. пл.  $185\text{--}188^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -13,8^\circ$  (с 2;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 0,9 г V растворяют в 180 мл жидкого  $\text{NH}_3$  и прибавляют Na, пока голубая окраска не будет сохраняться 40 мин., добавляют  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , упаривают, остаток растворяют в 0,5 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , обессоливают на колонке со смолой XE-64 и I лиофилизируют, выход 78%,  $[\alpha]_D^{25} -19,5^\circ$  (с 1; 0,5 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Меланоцитостимулирующая активность I, глут-гис-фал-арг-трип-глицина и гис-фал-арг-трип-глицина равна: на коже лягушки  $2,3 \cdot 10^5$ ,  $2,2 \cdot 10^5$ ,  $3,1 \cdot 10^4$  ед/г; для гипопигментированных лягушек 2, 2, 10 г.

**5Ж387.** Реакционная способность эфиров аминокислот как моделей аминокислотированной РНК. I. Zschau Hans Georg. Reaktionsfähige Aminosäureester als Modelle der Aminoacyl-ribonucleinsäure. I. «Chem. Ber.», 1960, 93, № 8, 1822–1830 (нем.).—Для изучения энергетич. характеристик связи аминокислота-РНК в растворимой РНК, аминокислотированной по 2'(3')-гидроксильной концевой аденозина, изучена кинетика щел. гидролиза аминокислот-РНК (I) (РНК, аминокислотированная различными аминокислотами),  $\text{C}^{14}$ -валил-РНК (II), 2'(3')-О-валил-АМФ (III), 2'(3')-О-валил-инозинмонофосфат (IV), 2'(3')-О-валил-гуанидинмонофосфат (V), 2'(3')-О-валил-уридинмонофосфат (VI), 2'(3')-О-валил-цитидинмонофосфат (VII) и 2'(3')-О-валил-нуклеозидов (VIII), а также кинетика р-ции III и VIII с  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Установлено, что р-ция омывления II имеет первый порядок ( $K 4,0 \cdot 10^{-4}$  сек. $^{-1}$ ); время полураспада I и II при щел. гидролизе  $\sim 30$  мин. Показано, что макромолекулярная структура РНК не влияет на устойчивость связи РНК-аминокислота (скорость гидролиза II и III одинакова), в то время как остаток фосфорной к-ты повышает ее устойчивость к щелочи [III гидролизается в 1,7 раза быстрее, чем 2'(3')-О-валил-аденозин (VIIIa)]. Характер пуриновых и пирими-



диновых оснований в VIII не влияет на реакционную способность эфирной связи. 2 мг лиофилизированного I, выделенного из печени крысы обычным способом (РЖХимБх, 1958, № 24, 31815) и очищенного осаждением 0,1 н. HCl, гидролизуют 0,05 мг РНК-азы в 0,1 мл 0,05 М цитрате натрия 10 мин. при  $\sim 20^\circ$ , прибавляют 0,012 мл 1 н. лимонной к-ты (рН 3); гидролизат подвергают электрофорезу в 0,05 М цитратном буфере при 70 в/см и VIII электрофорируют. 1 мг РНК содержит от 15 до 30 мкмоль VIII. II получают так же, как и I, используя  $\text{C}^{14}$ -валин с а 3,7 мкюри/моль; 1 мг РНК содержит II с а 600—800 имп/мин. III—VII получают из Насоей соответствующих нуклеотидов и тиофенилового эфира валина в диметилсульфоксиде (РЖХим, 1958, № 24, 81805); при синтезе V используют двойное кол-во диметилсульфоксида, при получении VII время нагревания сокращают до 5 мин.; выход IV—VII 11—16%, выход III 18%. Р-ры III—VII в 0,05 М цитратном буфере (рН 5,5) пропускают через дауэкс-2  $\times 10$  (ацетатная форма), элюаты гидролизуют 15—20 час. при  $0-5^\circ$  фосфатазой (2 мг фермента на 1 мл элюата), пропускают через амберлит-IRC-50 (H<sup>+</sup>-форма), VIII электрофорируют смесью вода- $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в которой конц-я  $\text{CH}_3\text{COOH}$  возрастает при электрофорезе от 0,01 н. до 0,1 н. и VIII характеризуют электрофоретически и перйодатным окислением; отношение нуклеозид/валин в VIII составляет 1/1—1,5; выход VIII 85—90%. Для III—VIII приведены электрофоретич. подвижности. Гидролиз I—III и VIII проводят при рН  $9,8 \pm 0,1$  (0,033 н. NaOH), при  $30^\circ$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . Дано подробное описание кинетик. определения хода гидролиза,  $k \times 10^{-4}$  (в сек.<sup>-1</sup>), равное 3,6 для III, 6,0 для VII и 5,3—5,6 для остальных VIII; время полураспада 16 мин. для III и 19—22 мин. для VIII. К 20 мкмоль III и VIII прибавляют 2 мл р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$  при  $0^\circ$  (4 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ·HCl, 0,1 М коллидин·HClO<sub>4</sub>, рН р-ра доведено до 6,0 NaOH), через определенные промежутки времени пробы по 0,1 мл прибавляют к 2 мл р-ра  $\text{FeCl}_3$  (7,5%-ный р-р  $\text{FeCl}_3$ ·6H<sub>2</sub>O в 0,4 н. HCl), интенсивность гидроксамовой р-ции измеряется при 546 мμ;  $k \times 10^{-4}$  (в сек.<sup>-1</sup>) для р-ции III с  $\text{NH}_4\text{OH}$  7,2, для VIII 5,2—6,1; 50% III реагируют с  $\text{NH}_4\text{OH}$  за 16 мин., VIII — за 19—22 мин.

А. Богданов  
5Ж338. Тимидин, меченный тритием. Crowther D. G., Evans E. A., Lambert R. W. Tritium labelled thymidine. «Chemistry and Industry», 1960, № 28, 899 (англ.).—Установлено, что при обмене тимидина с  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии Pt- или Pd-катализатора при  $100^\circ$  (см. РЖХимБх, 1958, № 16, 20299) образуется тимидин, меченный  $\text{H}^3$  (I) не только в тиминной, но и дезоксирибозе. Гидролиз I показывает, что  $\sim 40\%$   $\text{H}^3$  находится в тимине. Таким образом, путем обмена в указанных условиях нельзя получить I, меченный  $\text{H}^3$  только в тимине.

Т. Шаткина  
5Ж389. Получение аденозин-5'-имидазол-1-илфосфата и его реакции с нуклеофильными реагентами. Новый метод синтеза нуклеотидкозидов. Goldman L., Marsico J. W., Anderson G. W. The preparation of adenosine-5' imidazole-1-ylphosphonate and its reactions with nucleophiles. A novel synthesis of nucleotide coenzymes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2669—2670 (англ.).—Синтезирована аденозин-5'-имидазол-1-илфосфат (I) для изучения р-ции трансформирования. Имидазольную соль I (II) получают действием 1,1'-карбонилимидазола (III) на имидазольную соль аденозин-5'-фосфата (IV) в безвод.  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ . При р-ции эквивалентных кол-в III и IV II содержит примесь IV и  $\text{P}^1, \text{P}^2$ -ди(аденозин-5')-пирофосфата (V); при р-ции 1 моль IV с 2—4 молями III выход I количественный. I хроматографируют в системе  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (7:1:2). Из II и IV получают V, его выделяют из реакционной смеси хроматографией на дауэкс-1 (форматная форма), выход 57%, т. пл.  $184-189^\circ$  (сесквигидрат). С уридин-5-фосфатом I дает  $\text{P}^1$ -

(аденозин-5')- $\text{P}^2$ -(уридин-5')-пирофосфат (VI). Действием водн.  $\text{NH}_3$  на II (при  $92^\circ$ , 11 час.) в  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  и трет-бутаноле получают аденозин-5'-фосфоамид (VII), который выделяют в виде 1,3-дидеоксигексилгуанидиневой соли; выход VII 86%, т. пл.  $236-238^\circ$  (разл.; из водн. ацетона). При действии на II избытка 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $-10-(-20^\circ)$  получают аденозин-5'-пирофосфат, его выделяют с выходом 25% в виде акридиневой соли, т. пл.  $216-217^\circ$  (разл.) II, V, VI и VII охарактеризованы хроматографически и электрофоретически.

А. Богданов  
5Ж390. Дальнейшее прямое доказательство 1,4-дигидроструктуры восстановленного дифосфопиримидиннуклеотида. Brown M. S., Mosher H. S. Further direct proof of the 1,4-dihydro structure of reduced diphosphopyrimidine nucleotide. «J. Biol. Chem.», 1960, 235, № 7, 2145—2146 (англ.).—Дифосфопиримидин нуклеотид (ДФПН) превращают восстановлением дитионитом в окиси дейтерия и последующим разложением в дейтеризованный никотинамид (I), который по ИК-спектрам оказался идентичным с I-4d. Никотиновую-2d к-ту (II-2d) получают декарбоксилированием при  $200^\circ$  4 г хинолиновой к-ты, которую 3 раза обрабатывают 5 мл 99,5%-ной окиси дейтерия. I-2d получают из эфира II-2d, по методу Форжа (La Forge F., J. Amer. Chem., 1928, 50, 2479), т. пл.  $126-127^\circ$  (сублимация при  $90^\circ$ ). I-6d получают аналогично I-2d из изоникотинероновой к-ты, т. пл.  $127-128^\circ$ . I-4d получают из цинхомероновой к-ты, очистка газовой хроматографией, т. пл.  $126-127^\circ$  (возгонка). I г ДФПН восстанавливают натрием гидросульфитом в 20 мл окиси дейтерия, окисляют  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , разлагают разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по Варбургу (Warburg O., Christian W., Griese A., Biochem. Z., 1935, 285, 157); выход I 53 мг, т. пл.  $127-128^\circ$ .

Н. Соколова  
5Ж391. Самоокисление этилового эфира хаульмугровой кислоты. Davies A. G., Packer J. E. Autoxidation of ethyl chaulmoograte, «Chemistry and Industry», 1960, № 37, 1165—1166 (англ.).—Продукт самоокисления этилового эфира хаульмугровой к-ты (I), который считали перекисью (см. РЖХим, 1958, № 3, 8186; 1955, 5506), является гидроперекисью (II); она выделена адсорбцией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промытой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и экстракцией методом противотока. Данные ИК-спектров (приведены цифры) указывают на присутствие OH-группы (с  $\text{D}_2\text{O}$  образующей OD-группу) с C—C-связи и CH-группы. При р-ции с 2-этоксиг-1-метил-6,8-динитро-1,2-дигидрохинолином (РЖХим, 1960, № 5, 17577) II образует кристаллич. производное, т. пл.  $64-64,5^\circ$ , характерное для гидроперекиси. Наличие двойной связи в II подтверждено р-цией с JBg и колич. гидрированием до получения третичного насыщ. спирта с COOH-группой (III). При восстановлении II с помощью NaBH<sub>4</sub> образуется соответствующий ненасыщ. спирт (IV). Из I,  $[\alpha]_D^{25} + 51,0^\circ$  (хлф.) получают II,  $[\alpha]_D^{25} + 0,8^\circ$  (сп.). Незначительное вращение II объясняется наличием загрязнения, которое не реагирует с NaBH<sub>4</sub>, но восстанавливается при гидрировании над  $\text{PtO}_2$  до деовращающего в-ва. Сама по себе II неактивна. При разделении IV через соль с бруцином получена ненасыщ. оксикислота,  $[\alpha]_D^{25} + 24,1^\circ$  и  $+18^\circ$  (хлф.). При гидрировании она превращается в II,  $[\alpha]_D^{25} 0,0^\circ$  (хлф.). Впервые показано, что р-ция у асимметр. центра приводит к рацемату, гидроперекиси.

А. Лютенберг  
5Ж392. Синтез потенциальных противораковых препаратов. XXV. Получение некоторых *цис*- и *транс*-2-(6-замещенных 9-пуринил)-циклопентанолов. Schaeffer Howard J., Weimar Richard D., Jr. Synthesis of potential anticancer agents. XXV. Preparation of some *cis*- and *trans*-2-(6-substituted-9-puriny) cyclopentanol. «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 5, 774—775 (англ.).—*Цис*-(Ia) и *транс*-2-(6-хлор-9-пуринил)-циклопентанол (IIa) получают конденсацией 5-амино-4,6-дихлорпиримидина (III) с *цис*-(IV) и *транс*-2-аминоциклопентанолом (V) с последующей циклизацией обра-

зующихся *цис*-(VI) и *транс*-2-(5-амино-6-хлор-4-пиримидилиамино)-циклопентанолов (VII). При р-ции Ia и Па с различными агентами был получен ряд 6-R-замещенных *цис*-[16-ж, б R = SH, в NH<sub>2</sub>, г N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, д NH-NH<sub>2</sub>, е OH, ж H] и *транс*-2-(9-пуринил)-циклопентанолов (IIб-ж). 0,487 моля III, 0,509 моля IV и 0,509 моля (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N в 780 мл бутанола кипятят 23 часа и упаривают в вакууме; выход VI 90,7%, т. пл. 171° (из воды). Аналогично из 0,273 моля III, 0,294 моля V и 0,294 моля (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N получают VII, выход 73,7%, т. пл. 151° (из воды). 0,442 моля VI нагревают 4 часа при 100° с 510 мл диэтоксиметилацетата, упаривают в вакууме, остаток оставляют на ~12 час. при 0° с 1 л 21%-ного р-ра NH<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>OH, упаривают в вакууме, экстрагируют кипящей водой и концентрированием экстракта получают Ia, выход 49,7%, т. пл. 158° (из воды). 8,76 ммоль VII в 20 мл триэтилортоформата кипятят 63 час. и упаривают в вакууме, выход IIа 53%, т. пл. 162–163° (из воды). 33,8 ммоль Ia и 34 ммоль тиомочевины (VIII) в 180 мл пропанола кипятят 1 час и охлаждением выделяют Ib, выход 72, т. пл. 308–316° (разл.; из метилцеллозольва-воды). Аналогично из Па и VIII получают IIб, выход 67%, т. пл. 303–307° (разл.). 5,23 ммоль Ia и 12 мл жидкого NH<sub>3</sub> нагревают в бомбе при 55°, 24 часа, р-р упаривают, остаток экстрагируют кипящим ацетоном и вновь упаривают в вакууме; выход IIв 83%, т. пл. 225° (возгонка при 190°/0,1 мм). Аналогично из Па и NH<sub>3</sub> получают IIв, выход 51%, т. пл. 199°. 6,02 ммоль Ia в 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и 30 мл 25%-ного р-ра (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH кипятят 1 час и упаривают в вакууме; выход IIг 75,2%, т. пл. 142° (из воды). Аналогично из Па и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH получают IIг; выход 88%, т. пл. 119–122° (из *n*-гексана). 8,16 ммоль Па и 13 мл (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> перемешивают 4 часа в атмосфере N<sub>2</sub> и упаривают в вакууме, выход IIд 49%, т. пл. 182° (из спирта). Аналогично из Ia и (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> получают IIд, выход 58%, т. пл. 203° (сублимация). 2,1 ммоль Па кипятят 2 часа с 10 мл 1 н. HCl, к охлажд. р-ру добавляют 7,5 мл 1 н. NaOH, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют 25 мл горячего метилцеллозольва и экстракт упаривают в вакууме; выход IIе 78%, т. пл. 285° (разл.; из сп.). Аналогично из Ia получают IIе, выход 58%, т. пл. 276–278° (разл.; из воды). 6,86 ммоль Па и 13,7 ммоль MgO в 60 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH гидрируют 45 мин. над 0,883 г 5%-ного Pd/C. К катализатору добавляют 50 мл 10%-ного р-ра Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, р-р упаривают и остаток экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, выход IIж 87,2%, т. пл. 132°. Аналогично получают IIж, выход 95%, т. пл. 140°. Для Ia—г, Па, д—ж, IV и V приведены значения λ(макс.) и ε УФ-спектров при различных pH. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 4Ж192.

А. Богданов  
5Ж393. Компоненты нуклеиновых к-т и их аналоги. IV. β-D-рибофуранозил-6-азаурацил-5'-фосфат и 5-пирофосфат. Smrt J., Beránek J., Sorm F. Nucleic acids component and their analogues. IV. Synthesis of β-D-ribofuranosyl-6-azauracil-5'-phosphate and pyrophosphate. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 1, 130–137 (англ.; рез. русск.).—Описан синтез [из 6-азаурацилрибозиды (I)] β-D-рибофуранозил-6-азаурацил-5'-фосфата (II) и β-D-рибофуранозил-6-азаурацил-5-пирофосфата (III). Канцеростатическое действие II и III аналогично I. Встряхивают в 350 мл ацетона 10 г I и 35 г CuSO<sub>4</sub> и 0,25 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и получают 2',3'-изопропилиден-6-азаурацилрибозид (IV), выход 68%, т. пл. 142–143°. 5 г I обрабатывают 48 час. при ~20° 5,6 г триэтилхлорида в 50 мл пиридина, затем кипятят 2 часа, выливают в воду, извлекают хлороформом и упаривают. Остаток обрабатывают в р-ре 40 мл бензола и 15 мл диоксана 19,7 г KOH и 9,5 мл хлористого бензола кипятят 5 час., фильтрат нейтрализуют разб. CH<sub>3</sub>COOH, упаривают, растворяют в смеси спирта и бензола (1:1), пропускают через колонку с окисью алюминия, элюируют той же смесью и затем CHCl<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:CH<sub>3</sub>COOH (5:1:2) и получают 2',3'-

ди-О-бензил-6-азаурацилрибозид, выход 1,55 г, т. пл. 120–121° (из сп.-циклогексана). II получают двумя методами. а) 8,67 г дибензилфосфита встряхивают 10 мин. с 5,75 г N-хлорсукцинимидом в бензоле и через 2 часа вливают в р-р IV в пиридине при ~40°, оставляют на 2 часа при ~40°, на 4 часа при ~20° и на 12 час. при ~20°, затем встряхивают 1,5 часа с р-ром ацетата натрия и обрабатывают обычным способом. Полученный 2',3'-О-изопропилиден-6-азаурацилрибозид-5'-дибензилфосфат гидрируют над PdO и Pd/C, очищают хроматографированием на целлюлозе ватмана (системы см. ниже) в системе Б. Действием Ba(OH)<sub>2</sub> до pH 8 получают Ba-соль II. Ее разлагают пропусканием через дауэкс-50 и получают II (т. пл. 139–141°) при инкубировании с 5'-фосфатазой II превращается в I. Метод б) 25,65 г ди-*n*-нитрофенилфосфата встряхивают 10 мин. в диоксане с 6,75 г ди-*n*-толилкарбодимидом и оставляют на ~24 часа. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в хлороформе, промывают буферным р-ром ацетата натрия (pH 6,5) и сгущают. Остаток растворяют в диоксане, встряхивают с 1 н. LiOH, нейтрализуют HCl и фильтрат упаривают. Остаток снова растворяют в 1 н. LiOH, нагревают 2,5 часа при ~100°, подкисляют HCl (pH 2,7) и нагревают еще 1,5 часа. Извлекают эфиром р-ром 4 н. LiOH, доводят pH до 8,5, прибавляют 2 н. р-р Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и спиртом выделяют Ba-соль II, выход 71%. Соль разлагают на дауэкс-50, обрабатывают 10%-ным спиртом. р-ром циклогексилламина и получают дивалексилламиную соль II, т. пл. 189–190° (из сп.), эфират; т. пл. 199–200° (из сп. эф.). 1,75 г бензилфосфит аммония в 15 мл воды подкисляют 3 н. HCl, извлекают хлороформом и упаривают. Остаток растворяют в бензоле и при ~40° обрабатывают 1,4 мл дифенилхлорфосфата и 1,02 мл триэтиламина, встряхивают 1 час, к фильтрату добавляют 1 г IV, 0,82 мл 2,6-лутидина и 5 мл ацетонитрила через 30 мин. упаривают (50°), остаток растворяют в хлороформе, промывают бикарбонатом, KHSO<sub>4</sub> и выпаривают. Полученный неочищенный 5'-монобензилфосфит встряхивают с 0,49 г хлорсукцинимидом в р-ре бензола и ацетонитрила, затем 2 часа с 0,69 г монобензилфосфата и 1,04 мл триэтиламина. После сгущения р-ра получают 5'-дибензилпирофосфат, который гидрируют над PdO и Pd/C, из фильтрата после обработки LiOH до pH 6 ацетоном выделяют II, который очищают на дауэкс-2 (Cl-форма) и повторной обработкой LiOH получают электрофоретически чистый II. Системы для хроматографирования: А — вода: бутиловый спирт, Б — бутиловый спирт: уксусная к-та: вода 5:2:3; В — изопропиловый спирт: 1:4%-ный р-р сульфата аммония 2:1. Часть III, см. РЖХимБх, 1960, № 22, 31192.

5Ж394. Анодный синтез жирных кислот. IV. Синтез химических составляющих воска хвойных растений. Tanaka Akira. «Якугану дзасси, Yakugaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 10, 1327–1331 (японск.; рез. англ.).—Юниперовая (16-оксипальмитиновая) к-та (I) получена из диметилового эфира тапсеновой (гексадекандиол-1,16) к-ты (II, III к-та) через метилизоэтиловый эфир III (IV). II синтезирован электролитически из монометилового эфира ае-лаиновой к-ты (V). Из II восстановлением LiAlH<sub>4</sub> получен гексадекандиол-1,16 (VI). 1,12-додекандикарбонная к-та (VII) приготовлена с малым выходом электролизом монометилового эфира себадиновой и янтарной к-т (VIII, IX), в этом случае значительно влияние побочных процессов. Додекандиол-1,12 (X) получен из диметилового эфира VII восстановлением LiAlH<sub>4</sub>. V (т. кип. 171–173°/6 мм) прибавляют к р-ру CH<sub>3</sub>ONa (на 0,15 г Na и 40 мл CH<sub>3</sub>OH) и подвергают электролизу (Рт-электроды 2 × 2 см<sup>2</sup>, емкость ванны 50 мл). Условия электролиза см. сообщение III (РЖХим, 1959, № 16, 57054). Перечисляются кол-во V в г, сила тока в а. время р-ции в час., индикатор, выход продукта

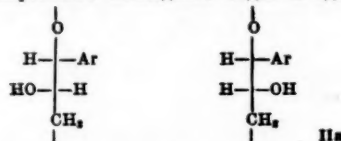
в г: 19, 0, 19. Продукт эфирной и наименования 6 мм и 14 51,7° (из в спирте в Востанов. 87–88,5°, обрабатыва при 40–50 лагают ко продукта, зинном (т. чат 3,6 г 51,7° из CH р-ра выде 68°; общий тьвают 30 кипятят н ки в ваку обрабатыва через ~1 эфиром; р-рителя и перегон (135–192°/ 36° (из п 150 мл 80 го Ni и W 1, т. пл. 5 KOH в сп abs. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и р-дуктов в 47–84 и 50–70°) и получают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 2 ра вый эфир лняют к р-подвергаю емкость в Реакционн обычной т. кип. 15 3 г остато 6 мм пол из этилаи с т. кип. с т. пл. 57 LiAlH<sub>4</sub> востестве по кандикар т. пл. 14 (в избыт CH<sub>3</sub>OH, LiAlH<sub>4</sub> по 5Ж395. Phase pati M. Iagiolo M. istituzione 212–219 гл выде: ая к-та CH<sub>3</sub>CH= не I выде зочную и трида, =CHCO<sub>2</sub> 6,4 водн 30%-ным

г. 19, 0,8—1,6, лакмус, 14; 22,4, 7,5, фенолфталеин, 19. Продукты электролиза экстрагируют эфиром, из эфирной вытяжки после вымывания р-ром  $K_2CO_3$  незначительного V получают 9 г фракции с т. кип. 189°/6 мм и 14 г II, т. кип. 189—203°/6 мм, т. пл. 48—50,5°, 51,7° (из  $CH_3OH$ ). Омылением II 10%-ным р-ром КОН в спирте получают III, т. пл. 124° (2 раза из  $CHCl_3$ ). Восстановление 0,2 г II с  $LiAlH_4$  приводит к VI, т. пл. 87—88,5°, 91,5° (из абс.  $C_6H_6$ ). 7,5 г II в 120 мл  $CH_3OH$  обрабатывают 23 мл 1 н. р-ра  $Ba(OH)_2$ , выдерживают при 40—50°. Через ~12 час. высушенную Ва-соль разлагают конц.  $HCl$  и спиртом извлекают 7 г неочищ. продукта, т. пл. 64—76°. Последний обрабатывают бензином (т. кип. 70—80°) и из растворимой части получают 3,6 г метилметилового эфира III (XI), т. пл. 65—67° (из  $CH_3OH$ ); очищ. XI, т. пл. 67—68°; из маточного р-ра выделяют дополнительное кол-во XI, т. пл. 65—68°; общий выход 5 г. 5 г XI в 15 мл абс.  $C_6H_6$  обрабатывают 30 мл  $SOCl_2$ ; через ~12 час. реакционный р-р кипятят на водяной бане 3 часа. Остаток после отгонки в вакууме  $C_6H_6$  и  $SOCl_2$  растворяют в абс.  $C_6H_6$  и обрабатывают 10 мл этилмеркаптана и 3 мл пиридина; через ~12 час. продукты р-ции разбавляют водой и эфиром; остаток после отгонки из эфирного слоя р-теля хроматографируют в Петр. эфире на  $Al_2O_3$  и перегонкой элюата получают 1,2 г фракции с т. кип. 135—192°/5 мм и 3,3 г IV, т. кип. 192—209°/5 мм, т. пл. 36° (из Петр. эф.). При восстановлении 2,6 г IV в 150 мл 80%-ного спирта в присутствии 30 г скелетного Ni и  $H_2$  через ~12 час. получают метилвый эфир I, т. пл. 51—54°. Омыление последнего 10%-ным р-ром КОН в спирте приводит к I, т. пл. 77—78°, 89,5° (из абс.  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ). Неочищ. I обрабатывают избытком  $CH_2N_2$  и через ~12 час. хроматографированием продуктов р-ции в ацетоне на  $Al_2O_3$  выделяют в-ва с т. пл. 47—84 и 84°. Первое нагревают с Петр. эфиром (т. кип. 50—70°) и омылением растворимой части (т. пл. 47°) получают I, т. пл. 87, 95° (2 раза из ацетона,  $C_6H_6$ , 2 раза из  $CHCl_3$ ); ацетат, т. пл. 62—63°; метилый эфир, т. пл. 55,5°, 39,3 г IX и 21,6 г VIII прибавляют к р-ру  $CH_3ONa$  (из 450 мг Na и 170 мл  $CH_3OH$ ) и подвергают электролизу (Pt-электроды  $5 \times 6$  см<sup>2</sup>, емкость ванны 300 мл, сила тока 2,5—4 а, 9,5 час.). Реакционный р-р нейтрализуют  $CH_3COOH$  и после обычной обработки получают 26 г масла, из которого выделяют фракции: 12 г, т. кип. 91—156°/6 мм; 8 г, т. кип. 156—168°/6 мм; 1,5 г, т. кип. 185—215°/6 мм и 3 г остатка. Омылением фракции с т. кип. 156—168°/6 мм получают VII, выход 1,8 г, т. пл. 122—124° (2 раза из этилацетата), очищ. VII, т. пл. 128°. Из фракции с т. кип. 185—215°/6 мм выделяют 0,5 г продукта с т. пл. 57—59° (из  $CH_3OH$ ), 59,5° (очищ.), который с  $LiAlH_4$  восстанавливается в октадекандиол-1-18. В качестве побочных продуктов обнаружены 1,8-гексадекандикарбоновая к-та, т. пл. 119°, адипиновая к-та, т. пл. 149—150° (из  $C_6H_6$ ). Метилированием  $CH_2N_2$  (в избытке) 0,46 г VII в абс. эфире, содержащем  $CH_3OH$ , и дальнейшим восстановлением продукта  $LiAlH_4$  получают 0,4 г X, т. пл. 81,5° (из  $C_6H_6$ ). Э. Д. 5Ж395. Выделение флавиновой кислоты из фасолы *Phaseolus vulgaris*, ее строение и синтез. Scarpati Maria Luisa, Oriente G. Isolamento dal fagiolo (*Phaseolus vulgaris*) dell'acido faselico, sua costituzione e sintesi. «Gazz. chim. ital.», 1960, 90, № 2-3, 212—219 (итал.).—Из листьев фасоли *Phaseolus vulgaris* выделен оптически активный депсид (фаселиновая к-та) и установлено его строение: 3,4-(HO)<sub>2</sub>- $C_6H_3CH=CHSOOCH(CH_2COOH)CH_2COOH$  (I). При гидролизе I выделяют 3,4-(HO)<sub>2</sub>- $C_6H_3CH=CHSOOCH$  (II) и 1-абсолютную к-ту (III). I синтезирована действием хлорангидрида карбонильной к-ты (3,4-CO(O)<sub>2</sub>- $C_6H_3CH=CHSOOCH$ ) (IV) на III. 1 кг листьев фасоли кипятят с 5 л воды 2 часа, отжимают, фильтрат осаждают 30%-ным  $(CH_3COO)_2Pb$ ; Pb-соли размешивают в 500 мл

воды, разлагают  $H_2S$ , в горячем виде фильтруют, осадок промывают 50 мл кипящей воды, фильтрат упаривают в вакууме до остатка 80—100 мл, эфиром (всего 250 мл) извлекают 1—1,5 г неочищ. I. 6 г неочищ. I очищают в автоматич. экстракторе Крейга (вода, подкисленная  $H_2SO_4$ , и эфир), из эфирного экстракта получают 2,8 г I,  $[\alpha]^{20D} +28,3^\circ$  (с 4,36; вода). 0,304 г I в 3 мл воды и 3 мл 2 н. NaOH нагревают 1 час при ~100°, в атмосфере  $H_2$ , по охлаждении подкисляют 3,2 мл 2 н. HCl, эфиром извлекают 0,18 г II, т. пл. 210° (из воды). 2 г I в 50 мл воды и 100 мл насыщ.  $Ba(OH)_2$  нагревают 1 час при ~100°, подкисляют 2 н.  $H_2SO_4$ , отделяют  $BaSO_4$ , извлекают эфиром, водн. р-р освобождают от ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , выпаривают досуха, получают 0,7 г III, 0,6 г III в 2 мл  $CH_3OH$  метилируют эфирным р-ром  $CH_2N_2$ , выделяют 0,6 г метилового эфира III, т. кип. 80°/0,2 мм. 16 мг III и 0,5 мл  $H_2SO_4$  (d 1,84) нагревают в атмосфере  $CO_2$ ; при 70—80° быстро выделяется 1,7 мл  $CO$ . Несколько мг III быстро нагревают до 200°, получают возгон фумаровой к-ты. К 0,5 г III прибавляют 1 мл  $CH_3COCl$ ; по окончании активного выделения HCl р-цию заканчивают нагреванием при 40°; выпаривают в вакууме, нагревают при 30—40° с 3—4 мл воды, эфиром извлекают 0,6 г  $HOOC-CH_2CH(OCOCCH_3)COOH$ , т. пл. 136—138° (из этилацетата). 3,7 г IV в ступке быстро смешивают с 1,1 г III, в вакууме за 10 мин. повышают т-ру от 115 до 140°, прибавляют 80 мл 80%-ной  $CH_3COOH$ , нагревают при ~100° до полного растворения, выпаривают в вакууме. Остаток растворяют в 25—30 мл воды при 40—50°, из фильтрата эфиром извлекают I. В. Скородумов

5Ж396. Полиины, выделенные из корней *Arnica*. Schulte K. E., Reisch J., Rücker G., Hermann J. Polyine als Inhaltsstoffe der Arnikawurzel, «Naturwissenschaften», 1960, 47, № 16, 378—379 (нем.).—При хроматографировании пентанового экстракта корней *Arnica montana* L. на  $Al_2O_3$  выделены пигмент-410, имеющий структуру тридекаен-1-пентана-3,5,7,9,11 (I) (РЖХим, 1956, № 22, 71837), пигменты «400,5» (II), «398,5» (III) неизвестного строения и тридекадиен-1,11-тетраин-3,5,7,9 (IV), выделенный ранее из растений вида *Coreopsis* и *Centaurea* (РЖХим, 1959, № 6, 19610). Общий выход I—IV 0,2%. Приведены λ(макс.) УФ-спектров I—IV.

5Ж397. Производные флавана. Часть II. Относительные конфигурации катехина и эпикатехина: 1,2-перегруппировка при восстановлении диастереомеров до одной и той же энантиоморфной формы пропан-1-ола. Clark-Lewis J. W. Flavan derivatives. Part II. The relative configurations of catechin and epicatechin: 1,2-rearrangement in the reduction of the diastereoisomers to the same enantiomorph of a propan-1-ol. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2433—2436 (англ.).—Показано, что раскрытие гетероциклич. кольца катехина (I) и эпикатехина (II) при восстановлении  $LiAlH_4$  +  $AlCl_3$  в тетрагидрофуране сопровождается 1,2-перегруппировкой, в результате которой образуется фенол; метилирование последнего ведет к одной и той



же I-форме 2-(3,4-диметоксифенил)-3-(2,4,6-триметоксифенил)-пропанола-1 (III), что подтверждает относительные конфигурации I и II, ранее установленные для этих диастереомеров. Установлены также абсолютные конфигурации I и II, выражаемые ф-лами (Ia) и (IIa). Для III из них следует 2 S-конфигурация: 5,7,3',4'-тетраметиловые эфиры (+)-I по 2 г, т. пл. 142—143°,  $[\alpha]^{25D} -45,9^\circ$  ( $C_6H_5Cl$ ),  $[\alpha]^{25D} -41^\circ$ .

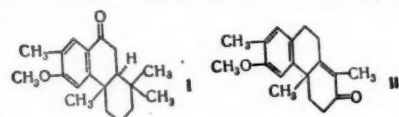


( $\text{CHCl}_3$ ), (—)-II, т. пл.  $143^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -52^\circ$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -40^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ), добавляют в смесь 0,5 г  $\text{LiAlH}_4$  и 3,5 г  $\text{AlCl}_3$  в 100 мл кипящего тетрагидрофурана, кипятят 6 час., добавляют р-р 10 мл этилацетата в 40 мл эфира, подкисляют 30 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , экстрагируют эфиром, растворяют в 30 мл смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (1:1) и экстрагируют 2 н.  $\text{NaOH}$ . Полученный фенол, выход 1,81 и 1,8 г соответственно в первом и во втором случае, метилируют смесью диметилсульфат-ацетон- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (14 час.), метилированные продукты, выход 1,69 г,  $[\alpha]_D^{25} -11,4^\circ \pm 2,0^\circ$  (сп.) и выход 1,79 г,  $[\alpha]_D^{25} -9,3^\circ \pm 0,5$  (сп.) соответственно, хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 г), дезактивированной  $\text{H}_2\text{O}$  (10 мл), проявляют бензолом (700 мл) и затем вымывают смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$  + эфир (9:1). В результате получают (—)-III выход 0,15 г, т. пл.  $118-120^\circ$  (из этилацетата-гексана),  $[\alpha]_D^{25} -55^\circ$  (в сп.) и выход 0,368 г,  $[\alpha]_D^{25} -22^\circ$  (в сп.) соответственно, т. пл.  $125^\circ$  (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} -76^\circ$  (сп.) и т. пл.  $124-125^\circ$  (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} -75^\circ$  (сп.) соответственно. Идентичность III в том и другом случаях подтверждена смешанной пробой плавления и ИК-спектром. Структура III установлена синтетически. Конденсацией 3,0 и 2,4,6-триметоксибензальдегида (IV) с 2,72 г гомовалеронитрила при нагревании (2 часа с 75 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (из 0,4 г Na) получают смесь транс- и цис-форм  $\alpha$ -(3,4-диметоксифенил)- $\beta$ -(2,4,6-триметоксифенил) акрилонитрила (V), выход 89%. Сначала выделяют умеренно растворимый в спирте транс-V, т. пл.  $169-170^\circ$ , а при упаривании фильтрата и цис-V, т. пл.  $163-164^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Т-ра плавления смешанной пробы цис- и транс-V  $144-146^\circ$ . V не гидролизует в щелочах и к-тах. После кипячения с р-ром 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (24 часа) обнаружен транс-V и более растворимый цис-V. Восстановление 1,73 г транс-V кипящим р-ром  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  из 100 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 14 г Na дает 2-(3,4-диметоксифенил)-1-(2,4,6-триметоксифенил)-пропан (VI), выход 0,78 г, т. пл.  $108-109^\circ$ . Восстановление 1,5 г V р-ром 1 г Na в 100 мл жидкого  $\text{NH}_3$  дает  $\alpha$ -(3,4-диметоксифенил)- $\beta$ -(2,4,6-триметоксифенил)-пропионитрил (VII), выход 47%, т. пл.  $103^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и  $104-105^\circ$  (из бал.-гексана). Добавление 0,36 г Na небольшими порциями к V в жидком  $\text{NH}_3$  ведет к образованию 0,46 г VI, а 0,67 г V остаются неизменными. Быстрое добавление Na дает 0,5 г VI, 0,12 г VII и 1,09 г неизменного V. Восстановление 2 г V 0,32 г  $\text{LiAlH}_4$  в кипящем тетрагидрофуране (3 часа) ведет к VIII (выход  $\sim 0,3$  г) и к неидентифицированному соединению (возможно триазину), выход 0,7 г, т. пл.  $222-223^\circ$  (из диметилформамида). При кипячении 0,13 г VII с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 10 н.  $\text{NaOH}$  (6 час.) образуется соответствующая пропионовая к-та (VIII), выход 53%, т. пл.  $148-149^\circ$  (из водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Восстановление 0,064 г VIII избытком  $\text{LiAlH}_4$  в кипящем эфире (1,5 часа) ведет к (±)-III, выход 57%, т. пл.  $108^\circ$  (из гексана). Попытки получения ненасыщ. к-ты модификацией Огльяоро р-ции Перкина (Органич. р-ции, Сб. 1, Москва, 1948, стр. 316) из 1 г гомовалератрострой к-ты и 1 г IV привела лишь к транс-2,4,6,3',4'-пентаметоксистилену (IX), выход 0,14 г, т. пл.  $127-129^\circ$  (из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). (III) является l-формой (сп. и хлф.) и тем самым отличается от соответствующего пропанола-2 (X), который имеет противоположный знак вращения в этих р-рителях. Структура X подтверждена восстановлением 1 г 3-(3,4-диметоксифенил)-2,3-эпоксид-1-(2,4,6-триметоксифенил)-пропанола-1 над скелетным Ni в спирте ( $100^\circ$ , 10 ат, 6 час.) в пропанола-1,2, выход 0,29 г, т. пл.  $95-96^\circ$ , гидрогенолиз которого над Pd/C в сп. ( $100^\circ$ , 50 ат, 12 час.) дает X, выход 55%, т. пл.  $88-89^\circ$  (из гексана). Приведены данные по ИК-спектрам III, V и VII и по УФ-спектрам цис- и транс-V и IX. Сообщение I см. РЖХим, 1950, № 2, 4864.

5Ж398. Синтез диметилового эфира  $\alpha$ -соригенина. Horii Z., Katagi T., Tamura Y. Synthesis of

$\alpha$ -sorigenin dimethyl ether. «Chemistry and Industry», 1960, № 34, 1088 (англ.).—Описан синтез диметилового эфира  $\alpha$ -соригенина (I);  $\alpha$ -соригенина (II) (РЖХим, 1958, № 7, 21651) является агликоном  $\alpha$ -соригенина, выделенного из *Rhamnus japonica*. 3,5-диметоксисбензилхлорид конденсируют с диэтиловым эфиром (D39) ацетилянтарной к-ты в толуоле в присутствии Na и NaI; продукт конденсации кипятят с р-ром  $\text{NaOH}$ , полученную 3,5-диметоксисбензилянтарную к-ту превращают в ангидрид (III) действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . III при обработке полифосфорной к-той дает 1-оксо-6,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-3-нафтольную к-ту, этиловый эфир которой (т. пл.  $93^\circ$ ) конденсируют с  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$  в бензоле в присутствии  $\text{NaNH}$ ; образующийся ДЭЭ 1-оксо-6,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-3-нафтильдикарбоновой-2,3 к-ты (т. пл.  $97^\circ$ ) после бромирования и дегидробромирования  $\text{LiCl}$  в диметилформамиде дает ДЭЭ 1-оксо-6,8-диметоксинафтильдикарбоновой-2,3 к-ты. Последний с  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ацетоне дает ДЭЭ 1,6,8-триметоксинафтильдикарбоновой-2,3 к-ты. Омыление последнего р-ром  $\text{KOH}$  дает соответствующую к-ту (IV), обработка которой  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  приводит к ангидриду (V), т. пл.  $267^\circ$ ; кипячение V в  $\text{CH}_3\text{OH}$  в течение 20 час. получают монометилловый эфир IV, восстановление которого  $\text{LiAlH}_4$  в смеси эфира и тетрагидрофурана при  $-60^\circ$  дает I, т. пл.  $168^\circ$ , идентичный с продуктом метилирования II по т-ре плавления и ИК-спектру.

5Ж399. Синтез метилового эфира (±)-нимбиол. Dutta P. C., Ramachandran P. K. Synthesis of (±) methyl ether of nimbiol. «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 997 (англ.).—Осуществлен синтез метилового эфира (±)-нимбиола (I). 6-метил-7-метокситетралон при обработке  $\text{CH}_3\text{MgI}$  превращается в 1,6-диметил-7-метоксис-3,4-дигидронафтален, т. кип.  $140-145^\circ/6$  мм, который  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$  с последующей изомеризацией разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превращается в 1,6-диметил-7-метокситетралон-2, т. кип.  $128-132^\circ/0,4$  мм (семикарбон, т. пл.  $212^\circ$ ). Конденсация последнего с  $\beta$ -хлорэтилэтилкетон в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  приводит к



в-ву (II), т. пл.  $87^\circ$ , 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл.  $232^\circ$ . Метилированием II в присутствии трех  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  получено в-во, ДНФГ, т. пл.  $206^\circ$ , при каталитич. гидрировании которого получен насыщ. кетон, т. пл.  $104^\circ$  (ДНФГ, т. пл.  $186^\circ$ ). Восстановлением кетона по Хуан-Миньлону получено дезоксисоединение, окисление последнего  $\text{CrO}_3$  привело к I, т. пл.  $118-119^\circ$ , ДНФГ, т. пл.  $231^\circ$ .

5Ж400. Относительные конфигурации катехина и эпикатехина: восстановление тетраметилового эфира (+)-эпикатехина. Bokadia M. M., Brown B. R., Somerfield G. A. The relative configuration of catechin and epicatechin: reduction of (+)-epicatechin tetramethyl ether. «Proc. Chem. Soc.», 1960, Aug., 286 (англ.).—При восстановлении тетраметилового эфира (+)-эпикатехина образуется продукт перегруппировки: (+)-2-(3',4'-диметоксифенил)-3-(2',4',6'-триметоксифенил)-пропанол-1 (I), т. пл.  $124,5-125^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +39,5^\circ$  (хлф.) и нормальный продукт, т. пл.  $89-90^\circ$  (при перекристаллизации повышается до  $95-96^\circ$ ). Из (+)-катехина и (—)-эпикатехина получают (—)-I, т. пл.  $125-126^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -40^\circ$  (хлф.). При совместной кристаллизации из этилацетата-гексана (+)-I и (—)-I образуют рацемат, т. пл.  $107-108^\circ$ , идентичный синтетич. образцу.

5Ж401. Альтернативная кислота. Часть IV. 3-ацетил-5,6-дигидро-4-оксис-6-метил-2-пирон. Bartels-Ke

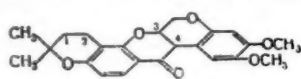
ith J. R., 3-acetyl-5,6-  
Chem. Soc.  
1958, № 7, 21651)  
является агликоном  $\alpha$ -соригенина, выделенного из *Rhamnus japonica*. 3,5-диметоксисбензилхлорид конденсируют с диэтиловым эфиром (D39) ацетилянтарной к-ты в толуоле в присутствии Na и NaI; продукт конденсации кипятят с р-ром  $\text{NaOH}$ , полученную 3,5-диметоксисбензилянтарную к-ту превращают в ангидрид (III) действием  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . III при обработке полифосфорной к-той дает 1-оксо-6,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-3-нафтольную к-ту, этиловый эфир которой (т. пл.  $93^\circ$ ) конденсируют с  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$  в бензоле в присутствии  $\text{NaNH}$ ; образующийся ДЭЭ 1-оксо-6,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-3-нафтильдикарбоновой-2,3 к-ты (т. пл.  $97^\circ$ ) после бромирования и дегидробромирования  $\text{LiCl}$  в диметилформамиде дает ДЭЭ 1-оксо-6,8-диметоксинафтильдикарбоновой-2,3 к-ты. Последний с  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ацетоне дает ДЭЭ 1,6,8-триметоксинафтильдикарбоновой-2,3 к-ты. Омыление последнего р-ром  $\text{KOH}$  дает соответствующую к-ту (IV), обработка которой  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  приводит к ангидриду (V), т. пл.  $267^\circ$ ; кипячение V в  $\text{CH}_3\text{OH}$  в течение 20 час. получают монометилловый эфир IV, восстановление которого  $\text{LiAlH}_4$  в смеси эфира и тетрагидрофурана при  $-60^\circ$  дает I, т. пл.  $168^\circ$ , идентичный с продуктом метилирования II по т-ре плавления и ИК-спектру.  
А. Усов  
5Ж399. Синтез метилового эфира (±)-нимбиол. Dutta P. C., Ramachandran P. K. Synthesis of (±) methyl ether of nimbiol. «Chemistry and Industry», 1960, № 31, 997 (англ.).—Осуществлен синтез метилового эфира (±)-нимбиола (I). 6-метил-7-метокситетралон при обработке  $\text{CH}_3\text{MgI}$  превращается в 1,6-диметил-7-метоксис-3,4-дигидронафтален, т. кип.  $140-145^\circ/6$  мм, который  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$  с последующей изомеризацией разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  превращается в 1,6-диметил-7-метокситетралон-2, т. кип.  $128-132^\circ/0,4$  мм (семикарбон, т. пл.  $212^\circ$ ). Конденсация последнего с  $\beta$ -хлорэтилэтилкетон в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  приводит к

ход 250  
в смеси  
существи  
20 мл в  
выход 2  
Смесь 5  
перекри  
промыв  
ляют к  
ИК-спе  
ную ст  
спирт.  
гуэлин  
2,2 г I  
в dl-де  
хлф.-ге  
Омена  
(бал. +  
200 мг.  
сп.). И  
спектр  
рогнол  
5Ж4  
P. C.,  
psoral  
938 (a  
(см.)  
дейст

Industry, метилового (РЖХим, англиц.), вы- оксисбензидром (ДЗЗ) твни Na т к-ту пре (CO)<sub>2</sub>O. III 1-оксо-6,8- ту, этило- сируют с, обрау- агидронаф- сле броми- тетилфлор- индикарбо- в ацетоне- боновой-2,3- т соответ- (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O- ниячений метилового в смеси г. пл. 186°, I по т-ре А. Усои нимбома- nthesis of and Indust- синтез ме- в-метокси- гся в 1,6- ил. 140- ний изо- иметил-7- емикарбо- с β-хлор- иводит

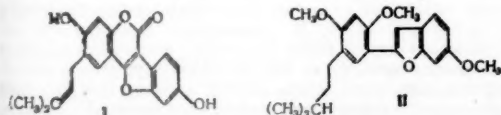
ith J. R., Turner W. B. Alternaric acid. Part IV. 3-acetyl-5,6-dihydro-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone, «J. Chem. Soc.», 1960, Aug., 3413—3415 (англ.).—Устано- лена природа хромофора альтернатовой к-ты (I) срав- нением I с 3-ацетил-5,6-дегидро-4-оксис-6-метил-2-пиро- ной к-ты в 250 мл CH<sub>3</sub>OH над 10%-ным Pd/C. Выход 1,9 г, т. пл. 98—100° (из CH<sub>3</sub>OH с последующей возгон- ной при 85°/10 мм). ИК- и УФ-спектры I и II вполне совпадают в областях, характерных для II. Термодина- мич. значения pK метилового эфира I (III) и II (4,62 и 4,67 соответственно) при 25° хорошо согласуются друг с другом. При гидролизе I и II 1 н. NaOH образуются CH<sub>3</sub>CHO и ацетон. При кислотом гидролизе 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> I и II дают 1 моль CO<sub>2</sub>. При гидролизе II кипящей 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или лучше 90%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 130°, наряду с CO<sub>2</sub>, образуется 2,3-дигидро-2,6-диметил-4-пирон (IV), т. кип. 100—120° (т-ра бани)/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4908; семи- карбазон, т. пл. 177—178°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—153°. Приведены данные по УФ-спектрам I, II, IV и ИК-спектрам II, III и IV. Часть III см. РЖХим, 1961, 2Ж151.

5Ж402. Полный синтез dl-дегуэлина. Fukami Hiroshi, Oda Junichi, Sakata Genzo, Nakajima Minoru. Total synthesis of dl-deguelin. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 24, № 3, 327—328 (англ.).—Конденсацией по методу Гема — Губена 0,8 г дигидро-β-губанола с 1,6 г метилового эфира 4,5-ди- метоксис-2-цианметилфеноксиуксусной к-ты получают 0,6 г смеси дигидродегуэлоу к-ты (I), выход 60 мг, т. пл. 147—148°, и дигидроизодегуэлоу к-ты (II), вы-

III Δ<sup>3(4)</sup>IV Δ<sup>1(2)</sup>, 3(4)VI Δ<sup>1(2)</sup>

ход 250 мг, т. пл. 188°. Нагреванием 1500 мг (12 мин.) в смеси 10 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O + 0,5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH в присутствии 200 мг безводн. CH<sub>3</sub>COONa и добавлением 20 мл воды получают дигидродегидродегуэлин (III), выход 200 мг, т. пл. 262—265° [разл.; из хлф.-сп. (2:3)]. Смесь 500 мг III, 260 мг N-бромсукцинимид и 20 мг перекиси бензола в 500 мл CCl<sub>4</sub> нагревают 12 мин., промывают р-ром NaHCO<sub>3</sub>, оставляют на 1 час и отде- ляют кристаллы, выход 300 мг, т. пл. 216° (разл.). ИК-спектр последних указывает на структуру, подоб- ную структуре ротеинона. Фильтрат упаривают и к спирт. экстракту остатка добавляют 10 мл 5%-ного спирт. р-ра КОН. В результате образуется дегидроде- гуэлин (IV), выход 28 мг, т. пл. 225—227° (из сп.). 2,2 г IV восстанавливают в диоксане с 400 мг NaBH<sub>4</sub> в dl-дегуэлол (V), выход 500 мг, т. пл. 180—180,5° (из хлф.-гексана, затем воды. ацетона). Окисление V по Омленауэру в присутствии 3,5 г изопропилата Al (бал. + ацетон, 10 час.) дает dl-дегуэлин (VI), выход 200 мг, т. пл. и т. пл. смешанной пробы 167—168° (из сп.). ИК-спектры I, II, III, IV и VI идентичны ИК- спектрам заводских образцов, полученных из при- родного l-дегуэлина.

5Ж403. Структура псоралидина. Duttagupta P. C., Khastgir H. N., Sengupta P. Structure of psoralidin. «Chemistry and Industry», 1960, № 29, 937—938 (англ.).—Установлена структура псоралидина (I)



(см. РЖХим, 1960, № 19, 77323). Превращение I под действием к-т в изомерный оксихроман, т. пл. 284—

287°, метиловый эфир, т. пл. 172—174° и 197—200°, по- каывает, что изоентенильная группа в I находится в орто-положении к OH-группе. При окислении три- метилового эфира в-ва (II) OsO<sub>4</sub> получено в-во типа бензонна, т. пл. 113—115°, дальнейшее окисление ко- торого NaJO<sub>4</sub> дало 2,4-диметокси-5-изоентенилбензойную к-ту (III), т. пл. 90—91°, и 2-оксис-4-метоксибензальде- гид (идентифицирован хроматографией на бумаге его 2,4-динитрофенилгидразона). III синтезирована также из β-резорциловой кислоты.

В. Васильковский  
5Ж404. Необычные изомерные превращения дигид- рофлавонолов. Krishnamurty H. G., Seshadri T. R., Venkataramani B. An extraordinary isomeric change of dihydroflavonols. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 3, B115—B116 (англ.).—При нагре- вании таксифолина (5,7,3',4'-тетраоксис-2,3-дигидрофла- вонола) с (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и безводн. CH<sub>3</sub>COONa или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (1 час, 150—160°) и обработке р-ром HCl в спирте получен цианидин (хлорид 5,7,3',4'-тетраоксифлави- лия), выход > 50%, идентичный природному образцу. Аромадендрин и дигидроробинетин в этих условиях образуют соответствующие хлориды антоцианидинов. Течение р-ции объясняется последовательно протекаю- щими енолизацией, аллильной перегруппировкой с об- разованием ацетата псевдооснования цианидина и гидролизом последнего в хлорид.

Л. Виноград  
5Ж405. Новый синтез производных бензофурана: синтез каранжина, ангелицина, некоторых фураноизо- флавонов и дегидродесметоксизеллитоно. Raizada K. S., Sarin P. S., Seshadri T. R. New synthesis of benzofuran derivatives: syntheses of karanjin angeli- cin, some furano isoflavones & dehydrosesmethoxy ellip- tone. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 2, B76—B77 (англ.).—В продолжение работ одного из авторов (РЖХим, 1959, № 3, 8297) внесены улучшения в синтез незамещ. системы изофлавофурана, найден- ной в ряде природных ротеиноидов. OsO<sub>4</sub> и KJO<sub>4</sub> окис-



ляют аллильную группу 7-оксис-8-аллилкумарина до замещ. ацетальдегида, который под действием полифос- форной к-ты замыкается с хорошим выходом в бензо- фуран (I), идентичный ангелицину. Из 3-метоксис-7-ок- сис-8-аллилфлавонола может быть получен каранжин. В тех же условиях 7-оксис-8-аллил-2-метил-, 7-оксис-8- аллил-2-метил-4'-метоксис- и 7-оксис-8-аллил-2-метил-2'- метоксизофлавоны образуют соответствующие изо- флавонофураны, близкие по свойствам и УФ-спектрам к недавно выделенному мунетону (РЖХим, 1959, № 3, 8294). При окислении 7-оксис-8-аллилхромона хро- мона завершается синтез дегидродесметоксизеллито- на (II).

С. Суминов  
5Ж406. Оротовая кислота и ее аналоги. Часть II. О щелочной перегруппировке 5-карбоксиметилденди- дантоина. Deghenghi R., Daneault G. Orotic acid and its analogues. Part II. On the alkaline rearrange- ment of 5-carboxymethylidenedantoin, «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 8, 1255—1260 (англ.).—Предложен механизм щел. перегруппировки 5-карбоксиметилден- гидантоина (I) в оротовую к-ту (II). При этом про- исходит *цис*- и *транс*-изомеризация I (выделены оба изомера) с последующим раскрытием гидантоинового цикла и образованием более устойчивой пиридино- вой структуры. Подобная перегруппировка не прохо- дит для псевдотногидантоина (5-карбоксиметилден- 2,4-диоксотиазолидина) (III), несмотря на способность его к *цис*-*транс*-изомеризации. Из дитиолового эфира шавелевоуксусной к-ты и мочевины получают этило- вый эфир I (IV), выход 10—20%, т. пл. 184—186°. При гидролизе 0,184 г IV в 2,3 мл спирта 0,1 г КОН в 0,4 мл воды получают *цис*-I, т. пл. выше 300° (разл.). После

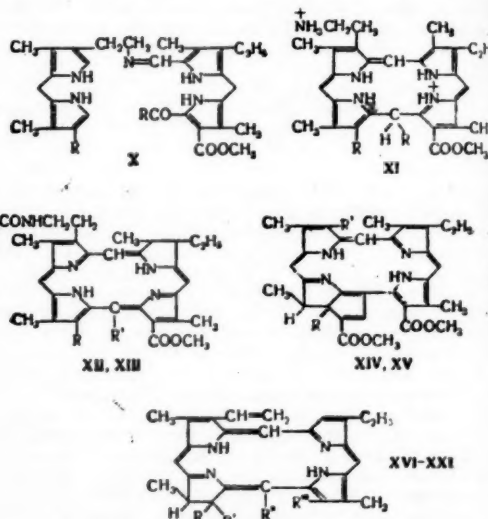
пропускания р-ра *цис*-I в 1 н. КОН через колонку с амберлитом IR-120 и экстракция этилацетатом получают *транс*-I, т. пл. 250° (разл.), который при перекристаллизации из воды переходит в *цис*-I. Оба изомера при восстановлении амальгамой Na дают 5-гидантоинуксусную к-ту, т. пл. 212° (разл.). В результате щел. перегруппировки I (Nyc J. F., Mitchell H. K., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1382) получают II, т. пл. 320° (разл.). Из тиомочевинны и малеинового ангидрида получают 2-имино-4-оксо-тиазолидинуксусную-5 к-ту (V), выход 72%, т. пл. 252—253° (разл.). 63,237 г V кипятят 2 часа с 630 мл 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, получают 2,4-диоксотиазолидинуксусную-5 к-ту (VI), выход 42,8 г, т. пл. 168°. Смесь 26,25 г VI, 90 мл CH<sub>3</sub>COOH и 8,2 мл Br<sub>2</sub> кипятят 2 часа, получают III, выход 60%, т. пл. 252—253° (разл.; из воды), метиловый эфир III (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), выход 80%, т. пл. 163—164° (из воды). Аналогично получают этиловый эфир III, т. пл. 128—130°. III устойчив в кислой и щел. среде. После кипячения (30 мин.) 0,449 г III в 20 мл воды с 2 мл 72%-ной HClO<sub>4</sub> выделяют 0,3 г III, т. пл. 248° (разл.). При кипячении (30 мин.) 0,693 г III с 15 мл 1 н. КОН получают К-соль III (VII), т. пл. 270° (разл.). При пропускании водн. р-ра 0,782 г VII через амберлит IR-120 получают 0,7 г низко плавящегося изомера III, т. пл. 200—205° (разл.), который переходит в высоко плавящийся изомер при перекристаллизации из воды. Восстановление обоих изомеров III (0,752 г VII в 25 мл воды в присутствии 25 г 2%-ной амальгамы Na) приводит к VI, выход 0,217 г. Приведены данные об УФ-спектрах I, III, этилового эфира III, IV и VII и об ИК-спектрах I—VII и метилового и этилового эфиров III. Часть I см. РЖХим, 1957, № 24, 77007.

Р. Старосельская

**5Ж407.** Синтез II предшественника бензоксазолинона, образующегося в растениях ржи, и энзиматический гидролиз I предшественника глюкозида. Honkanen Erkki, Virtanen Artturi I. The synthesis of precursor II of benzoxazolinone formed in rye plants, and the enzymic hydrolysis of precursor I, the glucoside. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 2, 504—507 (англ.).—Подтверждена синтезом предложенная ранее (РЖХим, 2С663) структура 2,4-диокси-1,4-бензоксазинона-3 (I) для аглюкона, энзиматически образованного в намеленных сеянцах ржи и структура продукта его восстановления 2-окси-1,4-бензоксазинона-3-она (II). Идентичность природного и синтетич. в-в подтверждена смешанным т-рами плавления, УФ- и ИК-спектрами (приведены данные). Предложена ф-ла глюкозида (III) и продукта его восстановления (IV), как 2-глюкозидов I и II. Проведено восстановление III до IV. Смесь 5,31 г К-соли о-нитрофенола и 2,5 г хлорметилметилового эфира в 15 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 1 час, удаляют р-ритель, получают о-(метокси) нитробензол (V), выход 71%, т. кип. 134—135°/7 мм. Р-р 3,66 г V и 2 г NH<sub>4</sub>Cl в 50 мл 60%-ного спирта восстанавливают Zn-пылью при т-ре ниже 10°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром о-(метоксиметокси)-фенилгидроксил-амин, выход 3,3 г, масло. К его р-ру в сухом эфире медленно приливают при 0° р-р дихлорацетила хлорида (VI) в эфире, декантируют, выпаривают эфир и р-р остатка в 20 мл CH<sub>3</sub>OH + 2 мл 2 н. HCl-к-ты кипятят полчаса. Р-р упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 20 мл 1 н. NaOH (2 часа, 20°), подкисляют, фильтруют, примеси экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, продукт — эфиром. Выпаривают эфирный экстракт, обрабатывают остаток 0,5 н. HCl-к-той и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, затем снова экстрагируют эфиром. Выход I 3,5%, т. пл. 153—154° (из эф.-бал.). Аглюкон восстанавливают Zn-пылью в лед. CH<sub>3</sub>COOH (кипчение 15 мин.), выход II 57%, т. пл. 201—203°. К р-ру 2,18 г о-аминофенола в эфире прибавляют 1,5 г VI в эфире, выдерживают 1 час при 20°, фильтруют, выделяют при выпаривании о-дихлорацетамидо)-фенол, выход 77%, т. пл. 134—135° (из бzl.-петр. эф.).

220 мг этого в-ва кипятят 10 мин. в 10 мл 0,2 M NaHCO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром, концентрируют р-р, добавляют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, выделяют II, выход 75%. III восстанавливают как аглюкон из продукта после выпаривания в водн. р-ре удаляют Zn в виде ZnS, снова выпаривают, растворяют в абс. спирте, добавляют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, снова выпаривают. Выделяют IV, т. пл. 158—160°, приведены данные УФ-спектра. Гидролиз III может быть проведен в гомогенате тонкой кишки кролика или мыши, но медленнее, чем в сеянцах ржи, т. е. III может гидролизироваться не только растениями, но и в животном организме. Все т-ры пл. исправлены. В. 3.

**5Ж408.** Полный синтез хлорофилла. Woodward R. B., Ayer W. A., Beaton J. M., Bickelhaupt F., Bonnett R., Buchschacher P., Closs G. L., Dutler H., Hannan J., Hauck F. P., Ito S., Langemann A., Le Goff E., Leimgruber W., Lwowski W., Sauer J., Valenta Z., Volz H. The total synthesis of chlorophyll. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3800—3802 (англ.).—Краткое сообщение о полном синтезе хлорофилла а (I). Исходными в-вами для образования порфириновой системы служат 3',4'-диметил-3-этил-4'-карбометокс-5-тиоформил-5'-(β-карбометоксипропионил)-дипиррилметан (II) и 3,3'-диметил-4-(β-аминоэтил)-4'-(β-карбометокс-этил)-дипиррилметан (III). II синтезирован из 2-(β-дициановинил)-3,5-диметил-4-этилпиррола (IV). Хлори-



R везде CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>; XII R' = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>; XIII R' = CH = CHCOOCH<sub>3</sub>; XIV R' = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>3</sub>; XV R' = CH = CH<sub>2</sub>; XVI R' = COCOOCH<sub>3</sub>, R'' = CHO, R''' = COOCH<sub>3</sub>; XVII R' = H, R'' + R''' = CH(OCOCH<sub>3</sub>)OCO, XVIII R' = H, R'' + R''' = CH(ONO)OCO; XIX R' = H, R'' = CHO, R''' = COOCH<sub>3</sub>; XX R' = H, R'' = CH(OCOCH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>, R''' = COOCH<sub>3</sub>; XXI R' = H, R'' + R''' = CH(CN)OCO

рование IV SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>COOH при 55° дает 5-хлорметильное производное, т. пл. 189—192°, которое при конденсации с 3-карбометокс-4-метилпирролом (HCl в спирте) образует соответствующий дипиррилметан (V), т. пл. 195—197°. V ацилируют β-карбометоксипропионилхлоридом (CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), получают мето-5'-карбометоксипропионил-V, т. пл. 134—135°, который после обработки 33%-ным р-ром NaOH и затем CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> дает 3',4'-диметил-3-этил-4'-карбометокс-5-формил-5'-(β-карбометоксипропионил)-дипиррилметан (5-формил-VI), т. пл. 203—204°. Обработка 5-формил-VI C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> дает 5-N-этилформимино-VI, т. пл. 85—87°, бромгидрат ко-

торого (т. пл. 145—146°). Формилирование β-нитро-1,5,3,31, ко- + CH<sub>3</sub>COO (VIII), т. пл. над PtO<sub>2</sub>, 1,5331, ко- мил-3-мет гидрат (этил)-дипи ставлялись деления с шифр 12 я. НС новую со- зашем II) 50%, лордом т. пл. 25 COOH в пурин (р-ром Н получаются (XVI), т. CH<sub>3</sub>OH и ИК-сп 0,04 н. рина (X с 9,72 глорияна [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 646,7 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> д т. пл. 11 вый эф CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 269—270 работка отношен родного ю (см. 1952, 2 для VI XVIII. 5Ж40 Р. В. Т. 1960, 72 тал., т ческого

5Ж41 окисно акрило gall I phyrin acrylic (англ.) фрин. Бх, 195 теропо дметия оксидат формн → II. бавляя на, ост 24 час 80, в раство



того (т. пл. 100°) при обработке  $H_2S$  в  $CH_3OH$ -бензоле в присутствии  $CH_3ONa$  превращается в II, т. пл. 145–146°. Для синтеза III 2,5-дикарбокси-3-метил-4-формилпиррол превращают конденсацией с  $CH_3NO$  в 4-нитроэтилпирролизольное (VII), т. пл. > 300°, затем восстанавливают его  $NaBH_4$  в 4-нитроэтилпирролизольное, т. пл. 244–245°, декарбоксилируют ( $CH_3COONa + CH_3COOK$ , 120°) в 3-метил-4-β-нитроэтилпиррол (VIII), т. кип. 93°/0,04 мм,  $n_D^{20}$  1,5200. VIII гидрируют над  $PtO_2$  в  $CH_3OH$  до амина, т. кип. 80°/0,1 мм.  $n_D^{20}$  1,5331, который конденсируют ( $CH_3OH$ ,  $HBr$ ) с 2-формил-3-метил-4-β-карбометоксиэтилпирролом в дибромидат 3,3'-диметил-4-β-аминоэтил-4'-β-карбометоксиэтилпиррометена (IX), т. разл. 200–201°. IX восстанавливают избытком  $NaBH_4$  в III, который без выделения вводят в р-цию с II. При этой р-ции образуется шиффово основание (X), которое при обработке 12 н.  $HCl$  в  $CH_3OH$  превращается в дигидропорфириновую соль (XI), которая окислением  $I_2$  и ацетилированием превращается в порфирин (XII), выход (на II) 50%, т. пл. 233,5–234°. XII быстро окисляется кислородом воздуха (в р-ре  $CH_3COOH$ ) и дает (XIII), т. пл. 251–252°. При нагревании XIII до 110° в  $CH_3COOH$  в атмосфере  $N_2$  происходит циклизация в пурпурин (XIV), т. разл. 310°, при обработке XIV 1 н. р-ром  $HCl$  в  $CH_3OH$ , затем  $(CH_3)_2SO_4$  и  $NaOH$  в  $CH_3OH$  получают пурпурин (XV), т. пл. 285–290°. XV окисляется кислородом воздуха на свету в пурпурин (XVI), т. разл. 250–255°. При обработке XVI  $KOH$  в  $CH_3OH$  образуется метиловый эфир рацемич. изопурпурина 5 (XVII), т. пл. 220–221°, идентичный по УФ-и ИК-спектру с природным в-вом. Гидролиз XVII 0,04 н. р-ром  $NaOH$  (диоксан-вода) дает рацемат хлорина (XVIII). Хининовая соль XVIII,  $[α]_D^{20} +1236°$  (с 9,72·10<sup>-3</sup>, ацетон), идентична с солью природного хлорина 5, гидролизом ее получают (+)-XVIII,  $[α]_D^{20} +1810°$  (с 8,82·10<sup>-3</sup>, ацетон). Обработка XVIII  $CH_3I_2$  дает диметилловый эфир пурпурина 5 (XIX), т. пл. 191,5–195°. Для превращения XIX в приметиловый эфир хлорина 6 (XX) его обрабатывают  $HCN$  в  $CH_2Cl_2$  и  $(C_2H_5)_3N$ , получают дианолактон (XXI), т. пл. 269–270°. Восстановление XXI  $Zn + CH_3COOH$  и обработка  $CH_3N_2$  дает XX, т. пл. 207,5–208,5°, во всех отношениях идентичны продукту расщепления природного I. Превращение XX в I уже было осуществлено (см. Stoll A., Wiedemann E., Fortsch. Chem. Forsch., 1952, 2 (3), 538). Приведены данные по УФ-спектрам для VII, XI, XIV, XV, XVI, XVIII и хининовой соли XVIII.

**5Ж409.** Полный синтез хлорофилла. Woodward R. B. Totalsynthese des Chlorophylls. «Angew. Chem.», 1960, 72, № 18, 651–662, I, II (нем.; рез. англ., франц., итал., исп.).—Доклад на заседании Базельского химического об-ва 5 мая 1960 г. См. также реф. 5Ж408.

**5Ж410.** Окисление протопорфирина-IX четырех-окисью осмия и синтез дейтеропорфирина-IX-2,4-диакриловой кислоты. Sparatore Fabio, Mauze-fall David. Osmium tetroxide oxidation of protoporphyrin IX and synthesis of deuteroporphyrin IX 2,4-diacrylic acid «J. Organ. Chem.», 1960, 25, № 7, 1073–1076 (англ.).—Для изучения механизма биогенеза протопорфирина IX (I) из копорфириногена (см. РЖХим-Бх, 1957, № 3, 2884; 1960, № 7, 9352) синтезирована дейтеропорфирин-IX-2,4-диакриловая к-та (II) по схеме: диметиловый эфир (МЭ) I (III) → ди-МЭ 2,4-ди-(α,β-диоксипропил)-дейтеропорфирина-IX (IV) → ди-МЭ 2,4-диформилдейтеропорфирина-IX (V);  $V + CH_3(COOH)_2 \rightarrow II$ . К р-ру 550 мг III в 200 мл сухого диоксана добавляли 500 мг  $O_8$  в 25 мл эфира и 0,35 мл пиридина, оставляют при ~20° в темноте в атмосфере  $N_2$  на 24 часа. Эфир отгоняют, обрабатывают р-ром 1,1 г  $Na_2SO_3$  в 20 мл воды 40 мин. при 100°, фильтруют, осадок растворяют в диоксане, р-р концентрируют в вакууме

и выделяют 45% IV, т. пл. 238–240° (растворяют в смеси  $CH_3OH$ -бал. 1:1, добавляют 2/3 объема петр. эф.). 900 мг IV растворяют в 500 мл теплого диоксана, добавляют 1,15 г  $NaJO_4$  в 200 мл воды, оставляют при ~20° в темноте на 24 часа, добавляют 200 мл воды, получают 680 мг смеси V и ди-МЭ моноформил-α,β-диоксипропилдейтеропорфирина (VI). VI выделяют экстракцией смесью хлороформа-диоксан (2:3), остаток растворяют в воде, осаждают  $CH_3OH$ , получают 300 мг V, т. пл. 300° (из пиридина, дает сольват, разлагающийся при 60° в вакууме). 150 мг V растворяют в 100 мл пиридина + 0,03 мл пиперидина, добавляют в течение 6 час. 6 г малоновой к-ты в 60 мл пиридина + 0,1 мл пиперидина при 95°, затем еще 2 г малоновой к-ты в 20 мл пиридина и 0,02 мл пиперидина при кипячении. Реакционную смесь разбавляют петр. эфиром, осадок экстрагируют смесью  $CHCl_3$  и эфир (2:3), остаток растворяют в 0,5 н.  $KOH$ ; оставляют на 64 часа при 3°, получают р-р II (показано хроматографией на бумаге в системе лутидин-0,5 н.  $NH_4OH$ ). Попытки выделить кристаллич. II ведут к большим потерям; полученные кристаллы не плавятся до 340°. Приведены данные об УФ-спектрах II, IV, V, VI.

**5Ж411.** Получение и свойства глаукопорфирина. Namalik A. Darstellung und Eigenschaften des Glaukoporphyrins. «Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.», 1960, 320, № 1-3, 168–169 (нем.).—Описано получение и некоторые свойства глаукопорфирина (I). При нагревании (30 мин.) и дальнейшем стоянии смеси 0,25 г гемина, 3 г щавелевой к-ты, 0,2 г  $NaPO_3$ , 100 мл ацетона и 50 мл воды образуется р-р (A) I и протопорфирина (II), к которой добавляют р-р  $CH_3COONa$  и экстрагируют эфиром. При добавлении петр. эфира к эфирному р-ру (р-р B), промытому водой и высушенному  $Na_2SO_4$ , выпадает I, темно-коричневый кристаллич. порошок, легко растворимый в разб. щелочах, особенно в пиридине, в  $HCOOH$ , в 25%-ной  $HCl$  (р-р B), слабо в спирте и эфире. Р-ры I (особенно в щелочах) неустойчивы, так как I легко окисляется в II. Довольно устойчив к окислению лишь р-р B. II не восстанавливается в I. Приведены данные по спектру р-ров A, B, V. Ю. О.

**5Ж412.** Метаболизм и функции фосфатидов. Получение ряда L-α-лецитинов. Kögl F., Haas G. H. de, Deenen L. L. M. van. Metabolism and functions of phosphatides. The preparation of a series of L-α-lecithins, «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 7, 661–674 (англ.).—Действием 3–6-кратного избытка хлорангидридов к-т при 20–40° в течение нескольких дней на L-α-глицерилфосфорилхолин, полученный из природного L-α-лецитина (РЖХимБх, 1956, № 22, 20783), синтезированы следующие L-α-лецитины [приводятся выход в %,  $[α]_D^{20}$  и с (в  $CH_3OH$  для I, II и V; в остальных случаях в хлф:  $CH_3OH$  (1:1))]: диадетил-(I), 71, +12,4°; 3,7; дибутирил-(II), 76, +10,2°, 6,4; диоптаноил-(III), 33, +9,0°, 5,9; дидеканоил-(IV), 37, +7,5°, 4,3; диундеcanoил-(V), 34, +7,0°, 7,2; ди-10-метилундеcanoил-(VI), 30, +6,9°, 7,3; дипентадеcanoил-(VII), 25, +5,5°, 4,5; диоктадеcanoил-(VIII), 30, +5,4°, 5,5; диоктадеcanoил-(IX), 29, +5,4°, 6,0; дитетраказаноил-(X), 6, —. Избыток хлорангидрида удаляют из реакционной смеси отгонкой в случае I и II, промыванием р-ром  $NaHCO_3$  — в случае III–VII и IX, экстракцией сухим ацетоном — в случае VIII и X. Реакционную смесь, содержащую, кроме лецитинов, β- и γ-лизолецитины, холинные эфиры жирных к-т, а также, вероятно, фосфатидные к-ты, очищают вначале на колонке со смесью равных мол-в амберлайтов IR-4B и IRC-50, а затем хроматографируют на колонке с  $SiO_2$  [I и II вымывают смесью  $CH_3OH$  + вода (96:4–75:25), остальные лецитины — смесью  $CHCl_3$  +  $CH_3OH$  (80:20–60:40)] выделяют лецитины, холинные эфиры жирных к-т и, наконец, лизолецитины (моноацилпирролизольные), из которых в чистом виде получены β- и γ-монодеcanoил- и β- и γ-монооктадеcanoил-L-α-лецитины; строение их доказано

хроматографич. сравнением с  $\beta$ -лизолецитинами, образующимися из соответствующих L- $\alpha$ -лецитинов под действием лецитиназы A змеиного яда. При получении III, V и VII обнаружен лишь  $\gamma$ -лизолецитин. Для анализа хроматографич. чистые лецитины и лизолецитины переведены в аддукты с  $\text{CdCl}_2$ . Изучены растворимость лецитинов, а также поведение лецитинов и холиновых эфиров жирных к-т при хроматографировании на бумаге в системе  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (5:5:2) и на бумаге, импрегнированной  $\text{SiO}_2$ , в системе  $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$  (8:2).

А. Усов  
5Ж413. Синтез малонил- $\text{C}^{14}$ -коэнзима. А. Grams E. G., Brady R. O. The synthesis of malonyl- $\text{C}^{14}$ -coenzyme A, «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 11, 2972—2973 (англ.).—Синтезирован меченый малонилкоэнзим А (I), исходя из  $\text{C}^{14}_{(1)}$  или  $\text{C}^{14}_{(2)}$  малоновой к-ты (II) с выходом 18—27%. К р-ру 1 ммоль II и 1 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  в 5 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (ДМФА) добавляют за 1 час р-р 500 мг дициклогексилкарбодимида в 5 мл ДМФА, перемешивают 3 часа ( $0^\circ$ ), добавляют 10 мл воды, через

15 мин. из фильтрата выделяют 0,4—0,6 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCONH}_2\text{COOH}$  (III). Небольшой избыток III медленно добавляют при встряхивании к р-ру 10 ммоль коэнзима А в 0,1 М р-ре  $\text{NaHCO}_3$  (рН 8,0). Через 3 часа ( $0^\circ$ , ток  $\text{N}_2$ ) встряхивают с эфиром, из водн. фазы хроматографией на бумаге в системе 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOK} +$  спирт (1:1) при  $4^\circ$  выделяют 4,5 ммоль I (98%-ной чистоты). Гидроксамовая к-та из I в  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , насыщенном водой, имеет  $R_f$  0,36, в системе пиридин-изобутанол-вода (1:1:1)  $R_f$  0,5. Из I ферментативным синтезом получена меченая  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  с хорошим выходом. Аналогично I синтезирован метил-I. В. Шибеев

См. также: раздел Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики и рефераты: Углеводы и родственные соединения 5С878. Терпены 5Н433. Стероиды 5Ж148, 5С384, 5С471—5С473, 5С1493. Алкалоиды 5Ж213, 5С556, 5С713, 5С714. Витамины 5С297, 5С324. Антибиотики 5Ж198, 5С522, 5С556. Аминокислоты и белки 5Ж181, 5С656. Др. природные в-ва 5Ж164

5И1.  
промыш  
bie a  
przem  
«Przem  
5И2.  
ленност  
1965 гг  
chemic  
1960—1  
(польс  
5И3.  
Zajac  
wil. «P  
5И4.  
рудова  
Ка р и  
ring th  
№ 4, 6  
тия, н  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
рых (1  
350 000  
сведен  
тов, по  
лучро

5И5.  
венны  
work 1  
634 (а  
стр-во  
в част  
нола  
проду  
(10 к  
ристор  
же ус  
хлорв  
виско  
5И6.  
Латин  
indust  
«Chem  
Обзор

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## IV

Рефераты 5И1—5И455

№ 5

10 марта 1961 г.

### И. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

#### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы М. Л. Каранетьянц, Н. А. Ширлева

**5И1.** Технический прогресс в Польской химической промышленности в свете сотрудничества с СССР. S. bierański Wacław. Postęp techniczny w polskim przemyśle chemicznym w świetle współpracy z ZSRR. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 535—536 (польск.)

**5И2.** Перспективы развития химической промышленности Румынской Народной Республики в 1960—1965 гг. Velea Ion. Perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego w Rumuńskiej Republice Ludowej w latach 1960—1965. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 544—546 (польск.)

**5И3.** Химическая промышленность Югославии. Zajac Mieczysław. Przemysł chemiczny Jugosławii. «Przem. chem.», 1960, 39, № 9, 548—550 (польск.)

**5И4.** Проектирование химических установок и оборудования по третьему пятилетнему плану в Индии. Karur J. P. Chemical plant and equipment design during the Third Plan period. «Chem. Age India», 1959, 10, № 4, 644—644 (англ.).—Указаны основные мероприятия, необходимые для увеличения выпуска  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и азотных удобрений в Индии, произ-во которых (в пересчете на азот) к 1965—1966 г. составит 350 000 т, 500 000 т и 750 000 т соответственно, а также сведения о современном уровне произ-ва этих продуктов, по намеченным капиталовложениям, по стр-ву полупроизводственных и промышленных установок.

В. Герцовский

**5И5.** Исследовательская работа на полупроизводственных установках в Индии. Kuloor N. R. Pilot plant work in India. «Chem. Age India», 1959, 10, № 4, 632—634 (англ.).—В Индии намечено и осуществляется стр-во ряда крупных полупроизводственных установок, в частности, реактора для получения этилена из этанола в псевдооживленном слое катализатора (5 кг/час продукта), реактора для получения эфира из этанола (10 кг/час продукта), установки для произ-ва двухлористого этилена из хлора и этилена (15 кг/час), а также установок для получения малеинового ангидрида, хлорвинила, фурфурола,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , соснового масла, вискозы и т. д.

В. Герцовский

**5И6.** Химическая промышленность США и стран Латинской Америки. Waring Charles E. Chemical industries U. S. and Latin America—the differences. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 52—53 (англ.).—

В. Герцовский

**5И7.** Химия и химическая технология в США. Bailar John C., Jr. Chemistry and chemical engineering in the United States. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 20, 535—537 (англ.)

**5И8.** Химическая промышленность Колумбии. Michelsen Oliverio Phillips. Chemical development in Colombia. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 46—49 (англ.).—Отмечен сравнительно быстрый рост хим. пром-сти Колумбии. Приведены некоторые показатели, характеризующие произ-во  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  и пластмасс.

В. Герцовский

**5И9.** Рынок химических продуктов в Мексике. Rangel Enrique. The Mexican chemical market. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 37—41 (англ.).—Данные о произ-ве различных хим. продуктов в Мексике и перечисление продуктов, спрос на которые не удовлетворяется отечественной пром-стью.

В. Герцовский

**5И10.** Современное развитие Японской химической промышленности. Hara Yasusaburo. Recent developments in the Japanese chemical industry. «Industr. Chemist», 1960, 36, № 427, 443—446 (англ.)

**5И11.** Основные задачи научно-исследовательской работы в помощь развитию химической промышленности Восточной Сибири. Вольфович С. И. В сб. «Развитие производств сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 156—163

**5И12.** Организация и проведение исследовательских работ в химической промышленности. Kalyan N. Organization and conduct of research in chemical process industries. «Chem. Age India», 1959, 10, № 4, 511—514 (англ.).—Описаны требования, которые должны предъявляться к персоналу исследовательской лаборатории, выбор программы исследований, ее объем и практич. использование результатов, контроль выполнения программы.

В. Герцовский

**5И13.** Планирование экспериментов при производстве нового химического продукта. Wilson Carl L. A designed experiment. Production of a new chemical. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 6, 504—506 (англ.).—Статистические методы использования данных, полученных при лабор. экспериментах, а также на основании работы существующих промышленных аппаратов, для проектирования промышленных аппаратов других размеров и нахождения оптимальных условий проведения в них процессов.

В. Герцовский

**5И14.** Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии. Нагнев М. Ф., Карамзин П. В., Шахтактиский Т. Н. «Азерб. хим. ж.», Азерб. хим. ж., 1960, № 2, 11—21 (рез. азерб.)



5И15. Определение расходов, связанных с осуществлением промышленного процесса. Hackney John W. Capital cost estimates for process industries. «Chem. Engng», 1960, 67, № 5, 113—130 (англ.).—Описан метод расчета стоимости хим. установки и предприятия. Библи. 8 назв.

В. Герцовский  
5И16. Результаты упорядочения заработной платы на предприятиях основной химии. (По материалам НИИХФ). Веселова Г., Дольник В. «Труд и заработн. плата», 1960, № 8, 37—44

5И17. Современные методы приближенного расчета стоимости монтажа химических установок. Huygen M. L. Het begroten van chemische installaties. «Techn.-wet. tijdschr.», 1960, 29, № 1, 8—12 (флам.; рез. франц., англ., нем.).—Описаны упрощенные методы расчета стоимости монтажа крупной хим. установки, дающие удовлетворительную точность при сравнении с наиболее употребительными в США методами Чилтона и Ланга. Дана номограмма, упрощающая расчеты.

Из резюме автора  
5И18. Расчет стоимости установок в Мексике. Lagaza Pascual. Mexican plant cost estimation. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 41—43 (англ.).—Рассмотрены особенности оценки стоимости хим. установок в Мексике.

В. Герцовский  
5И19. Стоимость строительства [химических] заводов в странах Латинской Америки. Lawrence G. R. Construction costs in Latin America. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 6, 54—55 (англ.).—Проведено сравнение затрат на строительство хим. з-дов в странах Латинской Америки и США в зависимости от географич. положения, климата, стоимости строительных машин и рабочей силы, источников финансирования, размеров предприятий, наличия энергоресурсов. Дан пример расчета.

В. Герцовский  
5И20. Стоимость австралийского технологического оборудования. Часть II. Электромоторы переменного тока. Sinclair C. G. Australian process equipment costs. II. A. C. induction motors. «Chem. Process. (Austral.)», 1960, 13, № 5, 29—31 (англ.).—Графики для определения стоимости электромоторов, изготавливаемых в Австралии, в зависимости от типа мотора, мощности, числа оборотов в 1 мин. и конструкции кожуха. Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 96701.

В. Герцовский  
5И21. Применение статистики для решения производственных задач. Sheldon Fred R. Statistical techniques applied to production situations. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 6, 507—509 (англ.).—Применение статистич. методов анализа переменных для определения оптимальных условий проведения процесса в промышленных установках. В. Герцовский

5И22. Промышленное применение ионообменных смол в неорганической химии. Yamabe Takerao. «Сэйсан кэнкю, Seisan kenkyu. Monthly J. Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo», 1960, 12, № 2, 40—46, 39 (японск.).—Обзор. Библи. 20 назв.

5И23. Применение радиоизотопов. Общий обзор. Platzeck P. Toepassingen van radioisotopen. Algemeen overzicht, «Nederl. chem. ind.», 1960, 2, № 18, 315—317 (гол.).

5И24. Источники энергии [в устройствах] для [исследования] космоса. Shorr W., Linden D., Daniel A. F. Power sources designed for space. «IRE Trans. Mil. Electron.», 1960, 4, № 2-3, 313—316 (англ.).—Обзор. Источники энергии (солнечные, хим. ядерные) для космич. спутников земли; их достоинства и недостатки; способы превращения вырабатываемой ими энергии в электрическую. Библи. 14 назв.

И. Магидсон  
5И25. Прикладная химия и промышленность. Том 2. Изд. 6-е, перераб. Meneghini Domenico. Chimica applicata ed industriale. 2 vol. 6 ed. Ristampa rivadata. Milano. F. Vallardi, 1959, ill. (итал.)

5И26. Товароведение и химия. Varho V. J. Tavaroppi ja kemia. Kauppaoppilaitoksia varten. 5. p. S. II, WSOY, 1960, 370 s., 580 fmk. (финск.)

## ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы В. А. Жужиков, В. Г. Фастовский

5И27. Основы химической техники. 3. Butcher K. L. Chemical engineering fundamentals. 3. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 10, 453—456 (англ.).—Рассмотрен первый закон термодинамики, а также понятия общей энергии, энтальпии и теплотемкости. Обсуждены обратимые и необратимые превращения тепла в работу и второй закон термодинамики. Дана оценка изменений энтропии при смешении газов.

Из резюме автора  
5И28. Номограмма для определения состояния идеальных газов. Loy Tom, Palumbo Richard T. Save time with gas-law nomograph. «Chem. Engng», 1960, 67, № 11, 112 (англ.).—Приведена номограмма со шкалами: давление, объем, т-ра и кол-во молей идеального газа (в метрич. и английской системах единиц).

В. Герцовский  
5И29. Диаграмма для определения температур при адиабатическом расширении или сжатии газа. Klepper Carl A. Chart for compression and expansion temperatures. «Chem. Engng», 1960, 67, № 19, 213—214 (англ.)

5И30. Техника высокого давления. Ежегодный обзор. Schaurer Gustav. Hochdrucktechnik. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 28, 1334—1336, V (нем.; рез. англ.).—Рассмотрены расчет, конструирование, изготовление и контроль сосудов, работающих под высоким давлением, а также даны их новые области применения. Указаны теоретич. работы, относящиеся к технике высокого давления. Библи. 16 назв.

Из резюме автора  
5И31. Вакуумная техника. Ежегодный обзор. Günther Karl Georg. Vakuumentchnik. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 28, 1330, III (нем.; рез. англ.).—Рассмотрено получение, измерение и области применения вакуума. Библи. 14 назв.

Из резюме автора  
5И32. Номограмма для определения объема газа, эвакуируемого из сосуда при данных условиях. Ingrisich Bedřich. Nomogram pro určení objemu odsávaného z nádoby za daných podmínek. «Chem. přmysl.», 1960, 10, № 7, 363—364 (чешск.).—Приведена номограмма для определения объема газа, который необходимо эвакуировать из сосуда для достижения заданной разности между начальным и конечным давлениями в этом сосуде.

В. Герцовский  
5И33. Номограмма для определения объема раствора при разбавлении. Cooper Irwin. Dilution nomograph. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 9, 61 (англ.).—Приведена номограмма для определения объема р-ра данной конц-ии, который должен быть добавлен к известному объему воды с целью получения нового р-ра (уд. в. ~1,0) требуемой конц-ии.

Г. Лемешко  
5И34. Ультразвук и его применение в промышленности. Hemaardinger P. Les ultra-sons, leurs applications industrielles. «Prat. inds. mécs.», 1960, 43, № 7, 189—194 (франц.)

5И35. Определение потерь давления при трении жидкостей, перемещающихся в трубопроводах. Gröb G. Ermittlung der Reibungsverluste in Rohrleitungen bei Stoffförderung. «Maschinenbautechnik», 1960, 4, № 5, 265—266 (нем.).—Отмечена необходимость правильной оценки гидравлич. сопротивления трубопроводов при выборе насосов, предназначенных для пере-

мещения  
Даны диа-  
метра тру-  
соединени-  
мости от  
вотные ве-  
пенный,  
целлолози-  
5И36.

ных длин  
Davis D.  
and Proce-  
5И37.

осевом на-  
The effec-  
packed be-  
345 (англ.)  
ном напр-  
ным влия-  
дьяльном  
для расч-  
Рассмотр-  
сти в нас-

5И38.  
машинем-  
sen E. I.  
rotating  
(англ.).—  
родной п-  
на повер-

гося дис-  
по сравн-  
необрем-  
горизонт-  
пирриции  
и и-  
можно  
ное ур-н-  
Указано  
(н-фак-  
свойств  
родности  
оси вра-  
(углубл-  
находясь  
помеща-  
на опре-  
пленьку  
труднос-  
ских жи-

5И39.  
риалов.  
Sichten.  
1960, 10  
20 назв-  
5И40.  
пылеул-  
chungen  
№ 1, 9-  
зультат  
рех раз-  
герена  
пылево-  
в кону-  
ным  
устрой-  
ляющие  
завихр-  
всех п-  
ка при  
подогр-  
Устано-

5И41.  
пылеул-  
chungen  
№ 1, 9-  
зультат  
рех раз-  
герена  
пылево-  
в кону-  
ным  
устрой-  
ляющие  
завихр-  
всех п-  
ка при  
подогр-  
Устано-

5И42.  
пылеул-  
chungen  
№ 1, 9-  
зультат  
рех раз-  
герена  
пылево-  
в кону-  
ным  
устрой-  
ляющие  
завихр-  
всех п-  
ка при  
подогр-  
Устано-

5И43.  
пылеул-  
chungen  
№ 1, 9-  
зультат  
рех раз-  
герена  
пылево-  
в кону-  
ным  
устрой-  
ляющие  
завихр-  
всех п-  
ка при  
подогр-  
Устано-

5И44.  
пылеул-  
chungen  
№ 1, 9-  
зультат  
рех раз-  
герена  
пылево-  
в кону-  
ным  
устрой-  
ляющие  
завихр-  
всех п-  
ка при  
подогр-  
Устано-

21 Хим

U. J. Tava  
S. P. S. II.

СКОР

ский

Butcher  
Chem. and  
Engng. — Рас-  
ские появ-  
и. Обсуж-  
и. Теппа в  
на оценка

ме автора  
состояния  
Richard  
Engng.  
мограмма  
во молей  
системат  
ерцовский  
атур при  
A. Kler-  
usion tem-  
213—214

одный об-  
ik. Jahre-  
334—1336  
конструк-  
работав-  
их новые  
ты, отво-  
16 назв.  
ме автора  
и обзор  
Jahres-  
1330, III  
измерение  
в.

ме автора  
ема газа,  
условиях  
и объема  
hem. pri-  
риведен  
который  
стижения  
ным дав-  
ерцовский  
ема рас-  
ution по  
№ 9, 61

еделения  
быть до-  
лучения  
и.  
Лемешко  
мышлен-  
urs appli-  
43, № 7.

тении  
х. Gr-  
hrleitun-  
1960, 4  
сть при-  
трубопр-  
для пере-

мещения суспензий с конц-ией твердого в-ва 1—40%.  
Даны диаграммы для определения оптимального диа-  
метра трубопровода в зависимости от кол-ва и конц-ии  
суспензии и для определения коэф. трения в зависи-  
мости от Re и конц-ии суспензии. Приведены попра-  
вочные множители к коэф. трения для некоторых суспен-  
зий, перемещаемых насосами на предприятиях  
целлюлозно-бумажной пром-сти. В. Ж.

5И36. Номограмма для определения эквивалент-  
ных длин местных сопротивлений на трубопроводах.  
Davis D. S. Equivalent lengths of pipe fittings. «Chem.  
and Process Engng», 1960, 41, № 10, 452 (англ.)

5И37. Влияние профиля скорости на дисперсию в  
осевом направлении в слое насадки. Converse A. O.  
The effect of velocity profile on axial dispersion in  
packed beds. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, 6, № 2, 344—  
345 (англ.).—Рассмотрено понятие дисперсии в осе-  
вом направлении, которая обуславливается совмест-  
ным влиянием профиля скорости и диффузии в ра-  
диальном направлении. Выведено интегральное ур-ние  
для расчета коэф. дисперсии в осевом направлении.  
Рассмотрен профиль скоростей при движении жидко-  
сти в насадке и влияние его формы на дисперсию.

В. Герцовский  
5И38. О потоке неньютоновской жидкости на вра-  
щающемся диске. Acrivos A., Shah M. J., Peter-  
sen E. E. On the flow of a non-Newtonian liquid on a  
rotating disk. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 6, 963—968  
(англ.).—Исследована возможность получения одно-  
родной по толщине пленки неньютоновской жидкости  
на поверхности горизонтального, быстро вращающе-  
го диска. Сделаны допущения: сила тяжести мала по  
сравнению с центробежной силой и ею можно прене-  
бречь; касательное напряжение заметно только в  
горизонтальном сечении; давление всюду постоянно;  
вращательные силы малы по сравнению с силами  
трения и ими можно пренебречь; кориолисовыми силами  
можно пренебречь. Выведено общее дифференциаль-  
ное ур-ние контура пленки в зависимости от времени.  
Указано, что при большом радиусе диска и  $n < 1$   
( $n$  — фактор, показывающий степень отклонения  
свойств жидкости от ньютоновской) нарушение одно-  
родности происходит на значительном удалении от  
оси вращения; для  $n > 1$  нарушение однородности  
(углубление) происходит у оси вращения. Дан способ  
нахождения первоначальной высоты пленки жидкости,  
помещаемой на диск, которая при данных условиях  
на определенном расстоянии от оси вращения даст  
пленку примерно однородной толщины. Отмечена  
трудность получения однородных пленок неньютонов-  
ских жидкостей по сравнению с ньютоновскими.

В. Герцовский  
5И39. Очистка газов. Просеивание сыпучих мате-  
риалов. Ежегодный обзор. Barth Walter. Sieben,  
Sichten, Abscheiden. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift»,  
1960, 102, № 28, 1338—1339, V (нем.; рез. англ.).—Библ.  
20 назв.

5И40. Сравнительные исследования циклонных  
пылеуловителей. Miczek G. Vergleichende Untersu-  
chungen an Zyklonentstaubern. «Staub», 1960, 20,  
№ 1, 9—13 (нем.; рез. англ., франц.).—Приведены ре-  
зультаты эксперим. исследования циклонов (Ц) четы-  
рех различных современных конструкций: Ц Ван-То-  
герена со спец. устройством для перетока газов из  
пылевого кольца образующегося под верхней крышкой,  
в конусную часть циклона; Ц Корса с тангенциаль-  
ным вводом очищаемого газа и захватывающим  
устройством; Ц НИИОГАЗ с винтообразной направ-  
ляющей на входе газа; Ц с нормальным подводом и  
захватывающим устройством. Диаметр цилиндрич. части  
всех Ц равен 307 мм. Для искусств. запыления возду-  
ха применялась молотая буроугольная зола. Воздух  
подогревался до 50° для ослабления коагуляции золь.  
Установлено, что при одинаковой воздушной нагруз-

ке на единицу площади поперечного сечения цилин-  
дрич. части Ц эффективность улавливания пыли во  
всех испытанных Ц практически одинакова, так же  
как и гидравлич. сопротивление.

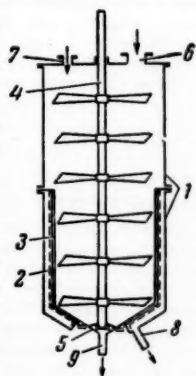
А. Пирумов  
5И41. Определение размеров электрофильтра.  
Zana Károly. Elektronikus portalanító méretezési  
elve. «Építványag», 1960, 12, № 3, 116—120 (венг.).—  
Рассмотрены скорость газового потока, а также элек-  
тростатич. и гравитационные силы, действующие на  
частицу пыли с определенными массой и поверхно-  
стью. Отмечено, что зная величины этих сил, можно  
определить размер и вес частиц, осаждающихся на  
электродах, и условия, необходимые для осаждения.  
А. Ермакова

5И42. О стесненном падении шарообразных частиц.  
Гаспарян А. М., Заминян А. А. «Кимжа инст.  
эсэрлери. АзербССР Ельмэр Акад., Тр. Ин-та химии.  
АН АзербССР», 1959, 17, 106—113 (рез. азерб.).—Иссле-  
дован процесс стесненного падения шарообразных  
частиц в интервале значений критерия  $Re = 0,012 \rightarrow$   
 $\rightarrow 700$ . Измерение скорости стесненного падения про-  
изведено методом взвешенного слоя для стеклянных  
шариков диам. 50—300 м и свинцовых шариков в воде  
и глицериновом р-ре при  $t$ -ре 10—95°. Опытные дан-  
ные представлены в виде зависимости относительной  
скорости стесненного падения от  $Re$ . Получены ур-ния  
для определения относительной скорости стесненного  
падения, которые аналогичны ур-ниям П. В. Лященко  
(Гравитационные методы обогащения, 1940). См. так-  
же РЖХим, 1960, № 24, 96723.

Н. Тябин  
5И43. Дополнение к статье «Сопоставление урав-  
нений, наиболее применимых при расчете поверхно-  
сти отстойников непрерывного действия». Lasko-  
wski Janusz. Uzupełnienie do artykułu «Porównanie  
wziorów najczęściej stosowanych do obliczania powierz-  
chni osadników o działaniu ciągłym». «Przegl. górń.»,  
1959, 15, № 12, 632 (польск.).—К РЖХим, 1960, № 8,  
31037

5И44. Определение констант фильтрации разбав-  
ленных и высокодисперсных суспензий. Белкин  
А. Г., Бочков А. Д. «Тр. по химии и хим. технол.  
[Горький]», 1960, вып. 2, 184—187.—Описан метод опре-  
деления постоянных в ур-нии фильтрации (Белкин  
А. Г., Хим. пром-сть, 1946, 10, № 7-8) применительно  
к суспензиям, содержащим тонкодисперсные твердые  
частицы в небольшой конц-ии.

Г. Лемешко  
5И45. Аппарат для промывки фильтровальных осад-  
ков с большим гидравлическим сопротивлением. Ка-  
цоба швили Я. Р., Куркова Н. С., Лихобабе-  
нко В. С., Левицкий Э. А., Го-  
лосов С. А., Масолова  
Ф. А., Назаров Г. И. «Хим.  
пром-сть», 1960, № 4, 340.—Ци-  
линдрический корпус 1 состоит  
из верхней и нижней секции;  
отношение высоты корпуса к его  
диаметру  $\sim 4$ . В нижней секции  
находится перфорированная оп-  
орная перегородка 2, на которой  
укреплена фильтровальная ткань  
3. Лопастей мешалки 4, опираю-  
щейся на подпятник 5, наклоне-  
ны таким образом, что суспензия  
движется вдоль 3 в направлении  
снизу вверх. Суспензия посту-  
пает в 1 по штуцеру 6, а про-  
мывная жидкость по штуцеру 7;  
фильтрат и промывная жидкость  
удаляются из 1 по штуцеру 8, а  
суспензия по штуцеру 9. Аппарат работает  
так, что стадии фильтрования и промывки чередуются,  
причем во время промывки осадок находится во взве-  
шенном состоянии; по окончании промывки суспензия



сгущается до нужной концентрации фильтрованием и удаляется из аппарата.

5И46. Смешение. Ежегодный обзор. Erdmenger Rudolf. *Mischen. Jahresübersicht. VDI-Zeitschrift*, 1960, 102, № 28, 1340—1343, V (нем.; рез. англ.).—Библ. 72 назв.

5И47. Закономерности процессов при перемешивании гетерогенных систем жидкость—жидкость. Кимура Хисаси. «Kagaku kogaku, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, 24, № 6, 476—480 (японск.).—Дан обзор литературы по расходу энергии для перемешивания, по процессам образования капель диспергируемой жидкости и массопередачи, а также по некоторым хим. р-циям (нитрование, сульфирование). Библ. 46 назв.

5И48. Проверка действия вакуум-насоса. Нагр Е. F. Check for vacuum producers. «Chem. Engng», 1960, 67, № 10, 162 (англ.)

5И49. Номограмма для определения количества воздуха, необходимого для подъема единицы объема воды при помощи эрлифта. Duckworth Clifford L. Air required for a water air lift. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 3, 63—64 (англ.)

5И50. Колебания давления во всасывающем трубопроводе и их влияние на работу поршневого компрессора. Кондратьева Т. Ф., Петрова Ф. П. «Хим. машиностроение», 1960, № 5, 21—26

5И51. Измерение теплопроводности жидкостей, изменение коэффициента теплопроводности в полимеризующейся массе. Сулоев Ю. Н., Белкин А. Г. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 175—183.—Предложена классификация методов измерения теплопроводности по измеряемой тепловой характеристике. Описано устройство для определения теплопроводности жидкости в процессе полимеризации. Приведены результаты измерения теплопроводности метилметакрилата и диметилфталата. Библ. 67 назв.

5И52. Теория теплопроводности и ее приложение к расчету тепловой изоляции. Suttle H. K. Thermal conduction and its special application to thermal insulation. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 9, 397, 399—403, 405, 423 (англ.)

5И53. Теплопроводность слоев насадки. Schotte William. Thermal conductivity of packed beds. A. I. Ch. E. *Journal*, 1960, 6, N-1, 63—67 (англ.).—Теплопроводность слоя насадки ( $k$ ) определяется с учетом теплопроводности газа ( $k_g$ ), твердых частиц насадки ( $k_s$ ) и доли свободного объема ( $m$ ) в слое. Наиболее удовлетворительное полуэмпирич. соотношение между указанными параметрами было установлено ранее (Deissler R. G., Eian C. S., Natl Advisory Comm. Aeronaut., RME 52C05, 1952), которые представили его графически в виде зависимости ( $k_s/k_g$ ) от ( $k/k_g$ ); при этом получен ряд кривых, каждая из которых соответствует определенной  $m$ . Предложено ур-ние для вычисления  $k_g$  в зависимости от  $t$ -ры, давления, размера частиц насадки,  $m$ ,  $Pr$  и  $C_p/C_v$  для газа; определенное по этому ур-нию значение  $k_g$  используется затем для определения  $k$  по графику, полученному Дейслером и Эйаном. Ур-ние неприменимо к тонким порошкам типа угольной саж, частицы которых склонны к слипанию, что приводит к образованию относительно больших пустот, заполненных газом. При высоких  $t$ -рах и для частиц сравнительно большого размера необходимо принимать во внимание перенос тепла путем радиации, вводя соответствующую поправку. Расчетные значения  $k$  хорошо согласуются с опытными данными.

5И54. Номограммы для расчета теплоотдачи. Часть 5. Критерий Нуссельта для жидкостей и газов. Часть 6. Теплоотдача при движении жидкостей внутри

труб при критерии Рейнольдса  $> 10\,000$ . Alvarez Jose C., Duhne Carlos. Heat transfer nomographs. Part 5. Nusselt numbers for liquids and gases. Part 6. Internal heat transfer for Reynolds numbers larger than 10 000. «Petrol Refiners», 1959, 38, № 2, 157—158; № 3, 207—208 (англ.).—Ч. 4 см. РЖХим, 1960, № 11, 42984.

5И55. Уравнения, описывающие теплоотдачу в неустановившемся ламинарном потоке в трубе. Baehr H. D. Gleichungen für den Wärmeübergang bei hydrodynamisch nicht ausgebildeter Laminarströmung in Rohren. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, 32, № 2, 89—90 (нем.; рез. англ., франц.).—Предложено ур-ие, хорошо соответствующее значениям  $Nu$ , вычисленным теоретич. путем (РЖХим, 1960, № 20, 81317) для потока в трубе, характеризующегося значением  $Pe(D/L) > 15$ ; ур-ие имеет вид:  $Nu = 1,62 Pr^{1/4} (Re D/L)^{1/4} + 0,40 (Re D/L)^{1/4}$ , где  $D$ —диаметр трубы,  $L$ —ее длина. Ур-ие сопоставлено с опытными данными, полученными ранее (Cholette A., Industr. and Engng Chem., 1948, 44, 81—88).

5И56. Свободная тепловая конвекция вблизи горизонтального цилиндра в высоковязких средах. Асатурян А. Ш., Тонкошкур В. А. «Инж.-физ. ж.», 1960, № 6, 55—61 (рез. англ.).—Рассмотрена стационарная тепловая конвекция вблизи горизонтального цилиндра бесконечной длины, погруженного в высоковязкую жидкость, и выведено ур-ие:  $Nu = 0,839 (Gr Pr)^{0,25}$ . Выполнены опыты с маслом и мазутом, в которых размещались нихромовые горизонтальные проволоки, нагреваемые электрич. током. Опытные данные обобщены ур-ием:  $Nu = 0,882 (Gr Pr)^{0,25}$ . Ур-ие может быть использовано для расчета электроподогревателей вязких нефтепродуктов.

5И57. Измерение температур в сферическом поле: коэффициенты теплопередачи и поправки для термпар, помещенных в граничных потоках. Short W. W., Sage B. H. Temperature measurements in a spherical field: transfer coefficients and corrections for thermocouples in boundary flows. «A. I. Ch. E. Journal», 1960, 6, № 1, 163—167 (англ.).—Исследовалась методика измерения  $t$ -ры в отдельных точках потока при больших градиентах температурного поля, в частности, возле сферы. В этом случае существует заметная разница между  $t$ -рой горячего спая термпары ( $T$ ) и фактич.  $t$ -рой омывающего ее воздуха, что является следствием теплопроводности вдоль термоэлектродов. Опыты проводились с  $T$ : Pt—Pt/Rh, изготовленной из проволоки диам. 0,025 мм. Рядом с  $T$  помещался медный шарик диам. 12 мм, покрытый снаружи слоем серебра толщиной 0,4 мм. Внутрь серебряного слоя были заделаны четыре  $T$ . Шарик нагревался пропусканием через него электрич. тока и омывался потоком воздуха со скоростью 5 м/сек.  $T$ -ра воздуха измерялась вокруг шарика в экваториальной плоскости, нормальной к направлению потока. Перед началом опытов производилась калибровка всех  $T$  и точность их была  $\geq 0,5^\circ$ . Переменения спая относительно шарика измерялись с точностью 0,025 мм. Получены значения локальных коэф. теплопередачи в указанной плоскости, а также определены величины поправок, позволяющих точно рассчитать истинную  $t$ -ру воздуха возле шарика по показаниям  $T$ .

5И58. Опытное исследование теплообмена при конденсации паров аммиака из смеси с воздухом на горизонтальной трубке. Мазюкевич И. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 5, 1060—1068.—Экспериментально исследовался процесс конденсации  $NH_3$  на наружной поверхности горизонтальной шлифованной стальной трубки диам. 16 мм длиной 500 мм. Трубка охлаждалась водой и размещалась аксиально в цилиндрич. аппарате диам. 88 мм. Результаты предварительных опытов с чистым агентом подтвердили данные Чернышского И. И. и Городиной С. А. (Тр. ин-та теплоэнер-

гетики А. чем это. Научена. кой нагр. в шаре ж. нивается. дить, с. уменьша. дается пр. з от 0 д. е/час гр. а при у. только в.

5И59. огранич. данных. Heat tran. ary surfa. 1958, 4, шие разл. псевдоо. верхност. наружно. зависимо.

+7,5 ех. чая тепл. ПС на р. чено эм.

= 0,033. график д.

Д,  $t$ ,  $m$ — вес, тепл. коэф. вл. вес и ко.

теплотд.

5И60. окислен. bed heat. 5, № 1, М. расходят. в первом. коэф. теп. этого — н. ния слоя.

5И61. пост. пе. лопереда. transfer. (англ.).—

5И62. частиц. C. fer in b. «Atomic. (англ.).

5И63. лобменн. Collin. design. (англ.).—

охлажда. тич. усло. жны учи. смотрен. факторы. т-ры и условия. тов и о. полного. ния.



теплички АН УССР, 1951, № 4) и были на 12—15% ниже, чем это следует из теории пленочной конденсации. Изучена зависимость коэф. теплоотдачи  $\alpha$  от тепловой нагрузки  $q$  при различных содержаниях воздуха в паре  $x$ . При  $x < 9\%$  с увеличением  $q$  величина  $\alpha$  понижается, а при  $x > 9\%$  растет. Как и следовало ожидать, с возрастанием  $x$  (при  $q = \text{const}$ ) значение  $\alpha$  уменьшается; наиболее резкое ухудшение  $\alpha$  наблюдается при увеличении  $x$  до 10—12%: при возрастании  $x$  от 0 до 10%  $\alpha$  уменьшается от 11 000 до 2300 ккал/м<sup>2</sup>·град (при  $q = 10\,000$  ккал/м<sup>2</sup>·час), т. е. в 4,8 раза, а при увеличении  $x$  от 10 до 36%  $\alpha$  уменьшается только в 1,9 раз. А. Ровинский

5159. Теплообмен между псевдооживленным слоем и ограничивающими поверхностями: обобщение опытных данных. Wender Leonard, Cooper George T. Heat transfer between fluidized solids beds and boundary surfaces sorrelation of data. «A. I. Ch. E. Journal», 1958, 4, № 1, 15—23 (англ.).—Обобщены опытные данные различных исследователей по теплообмену между псевдооживленным слоем (ПС) и ограничивающими поверхностями. Опытные данные по теплообмену ПС с наружной стенкой обобщены на графике, выражающем зависимость параметра  $\alpha_{ст} D / [\lambda_r (1 - m)(c_m \gamma_m / c_r \gamma_r)] / 1 + 7,5 \exp(-0,44(H_p/D_{тр}) / (c_m / c_r))$  от  $GD/\mu$ . Для случая теплообмена с поверхностью, размещенной внутри ПС на радиальном расстоянии  $R$  от оси слоя, получено эмпирич. ур-ние:  $\alpha_{ст} D / \lambda_r (1 - m)(\lambda_r / c_r \gamma_r)^{0,43} = 0,033 c_R (GD/\mu)^{0,23} (c_m / c_r)^{0,80} (\gamma_m / \gamma_r)^{0,06}$ . Приведен график для определения коэф.  $C_R$ . Значения величин:  $D_{тр}$ ,  $m$  — диаметр и пористость слоя;  $\gamma_m$ ,  $c_m$ ,  $D$  — об. вес, теплоемкость и диаметр частиц;  $\mu$ ,  $G$ ,  $c_r$ ,  $\gamma_r$ ,  $\lambda_r$  — коэф. вязкости, весовая скорость, теплоемкость, уд. вес и коэф. теплопроводности газа;  $\alpha_{ст}$ ,  $H_p$  — коэф. теплоотдачи и высота поверхности теплообмена. С. Забродский

5160. Закономерности переноса тепла в псевдооживленном слое. Leva Max, Wen C. Y. Fluidized-bed heat transfer correlation. «A. I. Ch. E. Journal», 1959, 5, № 1, M7 (англ.).—Отмечено, что данные (реф. 5159) расходятся с опытными данными Ван-Хердена; причем в первом случае получаются завышенные величины коэф. теплоотдачи. Указано, что вероятная причина этого — неточный учет зависимости степени расширения слоя от весовой скорости фильтрации. С. Забродский

5161. Дискуссия по статье Лева, Вэнз «Закономерности переноса тепла в псевдооживленном слое». Теплопередача. Wender Leonard, Cooper C. T. Heat transfer. «A. I. Ch. E. Journal», 1959, 5, № 2, 269—270 (англ.).—К реф. 5160

5162. Теплопередача в слоях псевдооживленных частиц. Обзор литературы. Bannister H. Heat transfer in beds of fluidized particles: a literature survey. «Atomic Energy Res. Establ.», 1959, № R 2996, 63 pp., ill. (англ.)

5163. Усовершенствованная методика расчета теплообменных устройств с воздушным охлаждением. Collins G. F., Mathews R. T. Improving air-cooler design. «Chem. Engng», 1960, 67, № 10, 137—142 (англ.).—Условия работы теплообменных устройств, охлаждаемых воздухом, во многом зависят от климатич. условий и метеорологич. обстановки, которые должны учитываться при расчете и проектировании. Рассмотрены методы расчета, учитывающие указанные факторы, и способы определения средней расчетной  $t$ -ры и относительной влажности воздуха. Указаны условия наиболее благоприятного размещения аппаратов и отмечена необходимость осуществления более полного контроля за их работой и гибкого регулирования. Ю. Петровский

5164. Гидравлическая аналогия и ее приложения к исследованию теплообменников, работающих в стационарном режиме. Prochazka J., Landau J. Standard G. Hydraulic analogue for studying steady state heat exchangers. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 4 242—247, 2 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Рассмотрены возможности приложения метода гидравлич. аналогии к расчету теплообменников, работающих в стационарном режиме. Описаны устройства для осуществления расчетов на основе этого метода. Выполнено расчетное определение поверхности теплопередачи для противоточного теплообменника, в котором охлаждается масло, а также теплообменника воздухоохлаждающей установки, в котором сырой воздух охлаждается обратными потоками азота и кислорода. Ю. Петровский

5165. Анализ частотных характеристик системы теплообменников. Masubuchi Masami. «Дизло сайгэ, Automat. Control», 1959, 6, № 3, 126—132 (японск.; рез. англ.).—Для успешного осуществления автоматич. регулирования системы теплообменников необходимо располагать частотными характеристиками, определяющими быстроту р-ции на изменения определяющих параметров процесса. Рассмотрены системы с различными включением противоточных и прямоточных теплообменников последовательным, последовательно-параллельным, параллельно-последовательным и комбинированным. Ю. Петровский

5166. Определение эффективной длины U-образных трубок. Whitley D. L., Ludwig E. E. Find effective length of U-tubes. «Chem. Engng», 1960, 67, № 13, 111—112 (англ.).—При тепловом расчете кожухотрубных теплообменников с U-образными трубами необходимо определить среднюю их длину ( $l$ ) в пучке. Для облегчения расчетов построена номограмма, позволяющая: 1) определить  $l$  по известным числу, длине и размеру труб; 2) определить число труб по известным  $l$ , длине, размеру и поверхности теплоотдачи. Пользование номограммой иллюстрировано примером. Ю. Петровский

5167. Теплообменники из графита. Hilliard A. Graphite for heat exchangers. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 9, 416—418 (англ.).—См. РИХИМ, 1959, № 20, 71686.

5168. Теплообменники и выпарные аппараты. Ежегодный обзор. Heinrich Wolfgang. Wärmeübertrager und Verdampfer. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 28, 1331—1333, V (нем.; рез. англ.).—Библ. 46 назв. Г. Лемешко

5169. Новые направления в конструировании градирен и выбора материалов для изготовления их. Часть 1. To w D. T. New trends in cooling tower design — methods and materials of construction. Part I. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 3, 191—193, 2 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Рассмотрены методы расчета градирен и некоторые последние их усовершенствования. Сформулированы основные требования, предъявляемые к материалам, которые используются при сооружении градирен. Отмечено определяющее значение насадки, служащей для распределения воды по сечению. Ю. Петровский

5170. Испытания промышленных градирен с принудительной циркуляцией воздуха. Campbell John C. Field testing air-cooled heat exchangers. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 7, 58—62 (англ.).—Предложена методика исследования действующих промышленных градирен с принудительной циркуляцией воздуха для определения основных рабочих параметров: коэф. теплопередачи, кол-ва воды и воздуха. Для измерения  $t$ -ры воздуха и воды на входе и выходе применяют жидкостные термометры или термометры, для определения скорости воздуха в различных точках поперечного сечения градирни — термоанемометры, для измерения напора — манометрич. трубку с присоединенным

к ней наклонным водяным манометром; для измерения мощности, потребляемой вентилятором — обычные электроизмерительные приборы. Даны указания о методах выполнения отдельных измерений и последующей обработке опытных данных. Ю. Петровский

**5И71.** Соотношение между производительностью и размерами градирни. Valentin F. H. N. The relationship between duty and size of a cooling tower, «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 9, 633—635 (англ.).—Графическое интегрирование, осуществляемое при энтальпийном методе расчета градирен, в некоторых случаях сопряжено с возможностью больших погрешностей и поэтому предпочтительнее выполнять интегрирование аналитич. способами, что возможно, если известна функциональная связь между теплосодержанием насыщенного влажного воздуха ( $H^*$ ) и  $t$ -рой ( $\theta$ ). Достаточно точно эта зависимость выражается ур-нием:  $H^* = 67,9 - 1,9 + 0,0187 \theta^2$ , однако интеграл расчетного дифференциального ур-ния оказывается громоздким и неудобным для практич. применения. Предложено упрощенное решение, основанное на соотношениях дифференциальной геометрии, которое дает хорошее совпадение с результатами, полученными с помощью полного выражения интеграла основного расчетного ур-ния. Приведен числовой пример. Ю. Петровский

**5И72.** Особенности конструкций и рабочего процесса трубчатых печей с паровой рубашкой и промежуточным теплоносителем. Романов Б. А. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 6, 44—50.—Рассмотрены свойства и области применения высокотемпературных теплоносителей (ВТ) — дифенила, дифенилового эфира и др. Если необходимо точное регулирование  $t$ -ры обрабатываемого продукта на небольших установках, то целесообразно вместо печей с ВТ применять трубчатые печи, трубы которых окружены паровыми рубашками. Этот способ нагревания исключает прямое воздействие пламени на обрабатываемый продукт и позволяет легко регулировать процесс нагревания при сравнительно высоких тепловых потоках составляющих 20 000—30 000 ккал/м<sup>2</sup>час. Приведен расчет трубчатой печи с паровой рубашкой для испарения бензола. В. Герцовский

**5И73.** Теплотехнический коэффициент полезного действия печей и его влияние на производство. Wilke H. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad und sein Einfluß auf die Produktion, «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 51, 26—31; № 67, 25—26 (нем.).—Теоретически рассмотрен к. п. д. печей  $\eta_f = (Q_n + Q_{sw}) / Q$ , где  $Q_n$  — полезно расходуемое тепло,  $Q_{sw}$  — потеря тепла в окружающую среду,  $Q$  — тепло, подводимое с топочными газами; при этом  $Q = Q_n + Q_{sw} + Q_a$ , где  $Q_a$  — тепло, уходящее с топочными газами. Дано сравнение различных сортов горючего и приведены численные примеры расчета. В. Ж.

**5И74.** Хроника теплового и энергетического хозяйства. К немецкой промышленной выставке в Ганновере в 1960 г.—Chronik der Wärme- und Energiewirtschaft. Unser Beitrag. Zur Deutschen Industrie — Messe Hannover 1960. «Brennstoff — Wärme — Kraft», 1960, 12, № 4, 133—177 (нем.).—В статье приведены данные, в частности, о промышленных печах, технике сушки и нагревания, теплообменниках, измерительных и регулирующих приборах. В. Ж.

**5И75.** Фотохимические процессы, происходящие при использовании солнечной печи. Параллельный свет и спектральное распределение. Marcus Rudolph J., Wohlers Henry C. Photochemistry in the solar furnace. Parallel light and spectral distribution. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 5, 377—378 (англ.).—При использовании солнечной печи как источника света для фотохим. процессов встречаются значительные затруднения вследствие рассеивания лучей света из фокусной точки печи. При достаточно больших разме-

рах сосуда, в котором облучается реагирующее в-во, и значительном коэф. затухания лучей в абсорбирующем в-ве, можно получить полное поглощение света, если фокусная точка находится внутри реактора; с источником рассеивающихся лучей полное поглощение трудно осуществить; если лучи света параллельны, полное поглощение можно получить увеличением длины реактора. Параллельные лучи света могут быть получены с помощью двух параболич. зеркал с одинаковым фокусным отношением; первое зеркало является концентратором лучей, а второе, устанавливаемое таким образом, чтобы его главный фокус совпадал с главным фокусом первого, является источником параллельных лучей. Энергия пучка параллельных лучей составляет ~25% энергии, получаемой от концентратора. Характер солнечного спектра в солнечной печи не изменяется, за исключением коротковолновой области. Р. Терехин

**5И76.** Расчет химического теплового аккумулятора. Кистория Х. А. «Тр. Научно-техн. конференции по гелиотехн.», 1959. Ереван, 1959, 87—93.—Приведен расчет аккумулятора (А), тепло в котором выделяется и поглощается за счет изменения агрегатного состояния гидратированных неорганич. солей. Оптимальной конструкцией А является коридорный пучок цилиндрич. труб, в которых находятся упомянутые соли; расплавление солей производится за счет солнечной энергии. Выведено ур-ние для определения зависимости толщины твердой корки застывающей соли от времени. Приведен пример расчета А. В. Герцовский

**5И77.** Влияние температурного режима на работу холодильной установки. Успенский Е. Н. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 76, 139—148.—Проведен расчетный анализ зависимости часовой  $Q_0$  и уд.  $K_e$  холодопроизводительности, а также потребляемой мощности  $N_e$  компрессионной холодильной установки с фреоном-12 от  $t$ -ры в зонах: испарения, перегрева пара перед компрессором, конденсации и переохлаждения. Зависимости  $Q_0$ ,  $K_e$  и  $N_e$  от режима работы аммиачной установки примерно такая же, по соотношениям между показателями работы установок и  $t$ -рами другие. А. Ровинский

**5И78.** Новейшие направления в конструировании аппаратов для выпаривания в тонком слое. Hněvkovsky Alois. Nynější stav tenkovrstvé odparky. «Průmysl potravin.», 1960, 11, № 5, 240—242 (чешск.).—Описаны некоторые современные конструкции выпарных аппаратов, в которых тонкая пленка жидкости испаряется на вращающихся нагреваемых поверхностях. Кратко рассмотрены способы нагревания и условия теплопередачи в этих аппаратах. В. Герцовский

**5И79.** Использование тепла горячих конденсатов. Sá z a v s k ý V á c l a v. V y u ž í t í t e p l a h o r k ý c h k o n d e n s á t ů. «Listy cukrovarn.», 1959, 75, № 12, 265—268 (чешск.; рез. нем.).—Рассмотрены различные типы конденсатоотводчиков и способы использования тепла конденсатов, получающихся в выпарных аппаратах. Е. Шнайдер

**5И80.** Устройство для отделения масла от конденсата и отработавшего пара. Weise Achim. Installationshinweise zur Abdampf- und Kondensatentölung. «Text.-Prax.», 1960, 15, № 10, 1070—1074, (10) (нем.; рез. англ., франц., исп.).

**5И81.** Проектирование дистилляционной аппаратуры. Fryback M. G., Hufnagel J. A. Distillation equipment design. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 8, 654—661 (англ.).—Рассмотрены основные вопросы, связанные с проектированием и расчетом ректификационных колонн и вспомогательного оборудования: 1. Выбор типа колонны (тарельчатая, насадочная). 2. Выбор типа контактных тарелок с учетом предельных колебаний нагрузки, возможности загрязнения, условий монтажа и эксплуатации, допустимых кол-в жидкости на тарелке и потери напора для потока пара

и стоимости. 3. Определение размеров ректификационной колонны, которое осуществляется прежде всего с учетом возможности уноса жидкости с тарелок. 4. Определение действительного числа тарелок с учетом их к. п. д. 5. Выбор и определение основных данных для ребойлеров (кипятильников), конденсаторов и питающих насосов.

Ю. Петровский  
5И82. Анализ работы и расчет фракционирующих колонн. Kafarov V. V. Operation analysis and calculation of fractionating columns. «Internat. Sympos. Distillation. Brighton, 1960. London, Instn Chem. Engrs, (1960), 115—120 (англ.).—В насадочных колоннах возможны следующие режимы массообмена: молекулярный, смешанный, турбулентный и режим свободной турбулентности (эмульгационный). Отмечены характерные особенности, присущие каждому из них. Приведены обобщенные ур-ния, описывающие массообмен в системах, для которых основное сопротивление переносу в-ва сосредоточено на стороне пара или жидкости, а также ур-ния, определяющие высоту слоя насадки, активную теоретич. тарелку, потерю пара и скорость для потока пара или газа в точке инверсии. Показана возможность и целесообразность моделирования насадочных колонн в условиях режима свободной турбулентности. Описаны устройство и работа насадочных эмульгационных колонн периодич. и непрерывно-го действия. Такие колонны отличаются высокой эффективностью, а расчет их параметров выполняем с высокой степенью точности. Опытные данные, полученные с разнообразными системами, подтверждают этот вывод.

Ю. Петровский  
5И83. Расчет процесса ректификации на цифровых вычислительных машинах. Берго В. Г., Платонов В. М. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 6, 30—44.—Предложен метод расчета ректификации многокомпонентных смесей в колонне с использованием серийной цифровой вычислительной машины «Урал», в основу которого положены ур-ния, соответствующие представлению о теоретич. тарелке. Решение полученных ур-ний выполняется методом последовательных приближений. По разработанной программе вычислений может быть сделан расчет процесса ректификации в колонне с числом теоретич. тарелок до 32 при числе компонентов, не превышающем шести. Рассмотренный метод был применен для расчета ректификации смесей, состоящих из легких углеводородов и водорода. Было сделано 11 приближений, причем значения  $t$ -р в двух последних приближениях совпали с точностью 0,1°. Каждое приближение требовало 5 мин.; для решения всей задачи, включая вывод промежуточных и окончательных результатов, потребовалось 70 мин.

А. Ровинский  
5И84. Расчет скорости массопередачи для процессов, сопровождающихся химической реакцией и теплопередачей. Spalding D. B. Berechnung von Massenübertragungen — Geschwindigkeiten bei gleichzeitiger chemischer Reaktion und Wärmeübertragung. «Chem.-Ingr. Techn.», 1960, 32, № 2, 91—94 (нем.; рез. англ., франц.).—Предложен метод расчета скорости массопередачи, основу которого, по аналогии с законом Ома, составляет ур-ние вида  $m'' = gB$ , где  $m''$  — скорость массопередачи,  $кг/м^2 \cdot час$ ,  $g$  — коэф. массопроводности ( $кг/м^2 \cdot час$ ) и  $B$  — движущая сила. Величина  $g$  зависит от гидродинамич. факторов (скорость, вязкость),  $B$  зависит от термодинамич. свойств составляющих компонентов. Для вычисления  $B$  используются диаграммой энтальпия—состав, выражаемый в весовых конц-ях (вместо молярных).

Р. Терехин  
5И85. Программа вычислений, отвечающая широкой области изменения концентраций. Maddox R. N., Erbaj J. H. This computer program handles wide composition range. «Oil and Gas J.», 1959, 57, № 18, 116—119 (англ.).—Разработана методика программирования расчета процесса ректификации многокомпонентной

смеси на счетной машине, основанная на известном ступенчатом способе расчета от тарелки к тарелке, предложенном ранее (Lewis W. K., Matheson G. L. *Industr and Engng Chem.*, 1932, 24, 494). Исходными данными являются: 1) параметры колонны: число тарелок, место ввода исходной смеси, рабочее флегмовое число; 2) состав исходной смеси, ее кол-во и параметры состояния; 3) данные о теплосодержании и равновесных составах жидкости и пара; 4) кол-ва конечных продуктов и их физ. состояние. В результате расчета устанавливаются составы продуктов разделения, составы жидкости и пара на питающей тарелке, составы на каждой из тарелок. Программа легко перестраивается для решения различных задач: расчета нескольких последовательно включенных колонн, а также колонн с внутренним орошением и т. п. Расчеты могут выполняться на типовых счетных машинах среднего размера.

Ю. Петровский  
5И86. Расчет с помощью цифровой счетной машины процесса отпарки многокомпонентной смеси. Mc Neese V. C. R. Stripper-stabilizer problems yield to digital computers. «Oil and Gas J.», 1959, 57, № 18, 106—111 (англ.).—Изложена методика программирования расчета процесса ректификации многокомпонентной смеси в отгонной (отпарной) тарельчатой колонне, выполняемого на типовой цифровой счетной машине. В основе расчета лежит метод, развитый ранее (Edmister W. C., A. J. Ch. E. Journal, 1952, 3, 165). Приведен пример составления программы расчета для отгонной колонны, в которой ректифицируется 11-компонентная смесь, и рассмотрены полученные результаты. Предложенный метод применим также в отношении ректификационных колонн других типов.

Ю. Петровский  
5И87. Ректификационная экстракция. Pilař Antonín. Rektifikační extrakce. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 3, 142—143 (чешск.).—При разделении методом ректификации некоторых смесей, содержащих примеси в-в, способных выделяться в твердом виде и нарушать нормальную работу тарелок, осуществляют удаление этих примесей следующими способами: 1) если растворимость этой примеси резко зависит от состава основной смеси, то выделение ее в твердом виде происходит на одной тарелке; в этом случае всю жидкость с тарелки направляют на фильтр, где задерживаются примеси, а очищенная жидкость вновь направляется на нижележащую тарелку в колонну; 2) если растворимость примеси изменяется постепенно с изменением состава основной смеси, то выделение ее в твердом состоянии может происходить на ряде тарелок колонны; в этом случае в колонну вводят дополнительное в-во, растворяющее примесь, которое должно обладать меньшей летучестью, чем низкокипящий компонент разделяемой смеси. В результате ректификации это в-во вместе с растворенной в нем примесью переходит в нижний продукт колонны, из которого затем выделяется известными методами. Верхний продукт отводится в чистом виде и работа колонны не нарушается.

В. Елине

5И88. О влиянии состава абсорбента на скорость поглощения  $SO_2$  из газов. Чертков Б. А. «Хим. пром-сть», 1960, № 3, 223—227.—Для выявления зависимости коэф. массопередачи от свободной хим. емкости с абсорбента выполнены опыты с системой  $SO_2$ —р-р сульфитбисульфита аммония в безнасадочной колонне с орошаемыми стенками при постоянстве гидравлич. условий опыта; линейная скорость газа в трубе 1 м/сек, плотность орошения на 1 пог. м периметра 2 л/мин, уд. расход абсорбента 10,7 л на 1  $м^3$  газа,  $t$ -ра газа и р-ра 23—25°. Содержание  $SO_2$  в газе составляло 0,3—8%, общее содержание  $NH_3$  в поглотительном р-ре 7,8—8,0 моль/л.  $NH_3$  в виде сульфита и бисульфита 4,3—4,7 моль/л,  $(NH_4)_2SO_4$  1,4—1,6 моль/л,  $(NH_4)_2S_2O_8$  0,12—0,14; плотность р-ра составляла 1,26—1,28, а с (кол-во  $SO_2$ , которое р-р еще может поглотить) 0,15—



0,75 моль/л. Получены эмпирич. ур-ния: для химически чистых р-ров сульфит-бисульфита аммония:  $K = AC^{0,16} \gamma^{0,17} \eta^{-0,4}$ ; для технич. р-ров, содержащих примеси сульфата и тиосульфата аммония в кол-ве  $< 2$  моль/л:  $K = AC^{0,16} \gamma^{0,17} \eta^{-0,8}$ . В ур-ниях  $K$  — общий коэф. массопередачи в моль  $SO_2$ /м<sup>2</sup>час%  $SO_2$ ;  $C$  — хим. емкость р-ра, моль/л;  $\gamma$  и  $\eta$  — его уд. вес и вязкость в кг/л и сантиу соответственно.

**5189.** Адсорбция и применение этого процесса в технике улавливания растворителей. Spikins D. J. Adsorption and its application to solvent recovery. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 7, 277, 279, 281—283 (англ.).—Кратко изложены основы теории адсорбции паров, главным образом теория капиллярной конденсации, типы изотерм адсорбции, явление гистерезиса. Указаны области применения процесса адсорбции в технике улавливания паров р-рителей из потока газов.

**5190.** Фракционирование бинарных смесей жидких углеводородов в адсорбционной колонне. Yano T., Tanaka H. «Kagaku kogaku, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, 24, № 6, 426—433 (японск., рез. англ.).—Исследована динамика адсорбции и условия разделения смеси толуол-гексан при протекании смеси через колонку с силикагелем; в качестве десорбента использован метанол. Приведены ур-ния для расчета выходных кривых (состав отходящего продукта — время от начала опыта), которые хорошо совпадают с опытными данными.

**5191.** Расчет непрерывно действующего противоточного адсорбера. Molyneux F. Design of a continuous counter-current adsorber. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 7, 285, 287—289 (англ.).—Приведен расчет адсорбера с противоточным движением сорбента и жидкости для непрерывного извлечения элементарного йода из потока  $CCl_4$  при 25°. Начальное содержание йода 1 вес.%, конечное содержание 0,01 вес.%, в качестве сорбента используется технич.  $MgO$  с грануляцией 20—28 меш (общее содержание других окислов 4,3%). Определены оптимальные значения потока, число единиц переноса, а также диаметр адсорбера.

**5192.** Адсорбционная сушка газов. Части I, II, III. Carter J. W. Adsorption drying of gases. Parts I, II, III. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 7, 472—476, 2; № 8, 552—555, 2; № 9, 625—631 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—I. Кратко изложены теории адсорбционного равновесия, применяемые для описания процессов сорбции влаги из газов. Приведены характеристики наиболее распространенных сорбентов для осушки газов. Рассмотрен механизм динамики адсорбции влаги из потока и факторы, определяющие кинетику этого процесса.

II. Рассмотрены свойства сорбентов (силикагеля, алюмогеля и мол. сит), принципы конструирования и работа осушительных установок, а также расчет адсорберов со стационарным слоем поглотителя для осушки газов.

III. Сопоставлены ранее предложенные методы расчета процесса массообмена в неподвижном слое поглотителя и показано, что применительно к адсорбционной осушке газов лучшие результаты дает метод Розена (РЖХим, 1955, № 16, 36479). Рассмотрены вопросы, связанные с реактивацией сорбента, а также сорбционная осушка в присутствии других адсорбирующих компонентов.

**5193.** Вопросы экономики экстракционных процессов. Oualine C. M. Economic factors in extraction processes. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 4, A 38—A 40 (англ.).—Рассмотрены основные факторы, определяющие экономичность экстракционного процесса: потери продукта с фазой рафината, потери р-рителя в сточные воды, расход пара и охлаждающей воды на извлечение экстракта и р-рителя, величина

отчислений. Приведен пример технико-экономич. расчета процесса разделения 4,5 т/час 30%-ного р-ра уксусной к-ты в воде экстракцией смешанным р-рителем из 85% этилацетата и 15% бензола.

**5194.** Кристаллизация. Ежегодный обзор. Nitschmann Günter. Kristallisieren. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 28, 1343—1347, VII (нем.; рез. англ.).—Библ. 51 назв.

**5195.** Кристаллизация воды при одностороннем охлаждении. Heertjes P. M., Ong Tjing Gie. Crystallization of water by unidirectional cooling. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 6, 413—419, 2 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Выполнен теоретич. анализ процесса кристаллизации жидкости (Ж) на холодной поверхности для трех случаев: 1) Ж находится при т-ре плавления; 2) Ж имеет более высокую т-ру, но перенос тепла происходит только путем теплопроводности; 3) перенос тепла происходит как путем теплопроводности, так и в результате свободной конвекции. Получены ур-ния, связывающие толщину ( $\delta$ ) образующегося на холодной поверхности слоя кристаллов со временем ( $\theta$ ). Для проверки справедливости этих ур-ний исследована кристаллизация воды и бензола на охлаждаемой поверхности горизонтального медного диска диам. 80 мм и толщиной 2 мм, который погружался в Ж на глубину 20 мм. На поверхности диска размещены медь — константановые термомары; 12 таких же термомар помещены на различном расстоянии от диска и служили для измерения т-ры в зоне кристаллизации. Ж заливалась в цилиндрич. сосуд емк. 15 л, снабженный автоматич. термостатирующим устройством. Для охлаждения диска использованы различные хладагенты, позволявшие изменять разность т-р Ж и диска, а тем самым скорость наращивания кристаллов. Установлено, что в случае 1, в соответствии с теоретич. выводами, существует линейная зависимость между  $\theta$  и  $\delta^2$ ; коэф. пропорциональности для воды согласуется с данными, известными в литературе; для бензола, исходя из найденного коэф. пропорциональности, определена теплопроводность в твердом состоянии. Для случая 2 наблюдается такая же зависимость между  $\theta$  и  $\delta^2$ , что находится в соответствии с теорией. Коэф. пропорциональности близок к определенному теоретически; расхождение отмечено при больших значениях разности т-р. В случае 3 установлено существование двух зон: 1) примыкающей к холодной поверхности и имеющей т-ру до 4° (для воды), где перенос тепла происходит исключительно путем теплопроводности; 2) более удаленной, где существенна роль свободной конвекции; здесь зависимость  $Nu$  от  $Gr \cdot Pr$  выражена более сильно, чем это считалось до сих пор. Во всех опытах не обнаружено переохлаждения жидкости вблизи поверхности слоя кристаллов.

**5196.** Сушка. Calus W. F. Drying. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 10, 448—452 (англ.).—Ежегодный обзор. Библ. 33 назв.

**5197.** Техника сушки. Ежегодный обзор. Görling Paul. Trocknungstechnik. Jahresübersicht. «VDI-Zeitschrift», 1960, 102, № 28, 1333—1334, V (нем.; рез. англ.).—Библ. 23 назв.

**5198.** Влияние контактного подвода тепла при радиационной сушке влажных материалов. Лебедев П. Д., Шишков С. В. «Инж.-физ. ж.», 1960, 3, № 7, 17—21 (рез. англ.).—Исследован процесс радиационно-контактной сушки с обдувом абсорбции, спрессованной из асбеста, обрезков латекса, окиси цинка, серы и крахмала с начальной влажностью 11,5—13,5%. Образцы в виде пластин толщиной 6 мм располагались на металлич. этажерке, подвешенной к весам в сушильной камере. Вместе с подогревателем и вентилятором камера образовывала замкнутый контур, по которому циркулировал горячий воздух. В поддоне

камеры мый элемент стороны размещены новленность 1 при оди тра в крытой стающей центре т вание и пара, сш и ускоре

**5199.** материалы ав gran lurgic, 1 долены териала, саны ко

**51100.** Beekel Chem. E франц., гранули зения в фективно свойств сушитель на, фосф

**51101.** Влияние редицу о сти. Ко nical m lar solid

типу», 19 Исследов твердых оборотов размера лопасти на и чет под угли диам. 33 1/2 диам четыре м Скорости /мин. Ск 12H<sub>2</sub>O с делались ротора л таты, зения т см. РЖХ

**51102.** тажного «Химия Описан хим. коз

панка описыва где Н — условная к п речное с чальная проценти зависящ парамет равлич.  $\Delta P = H$  уд. вес

камеры вмонтирован стальной излучатель, нагреваемый электрич. спиралью. Опыты проводились с односторонним нагревом материала от излучателя и при размещении материала на обогреваемом поде. Установлено, что при наличии горячего пода интенсивность 1-го периода сушки во всех случаях выше, чем при одностороннем нагреве. В начале сушки на поду в центре пластины материала выше, чем на открытой поверхности, но затем она отстает от возрастающей т-ры на поверхности. При достижении в центре т-ры 100° происходит интенсивное парообразование и возникает градиент избыточного давления пара, способствующий удалению влаги из материала и ускорению сушки на 25—30%. А. Ровинский

**5И99. Контроль процесса сушки гранулированных материалов.** Myklestad Ole. Kontrollert tørking av granulat. «Tidsskr. kjemi, bergvesen og metallurgi», 1960, 20, № 5, 95—98 (норв.; рез. англ.).—Изложены основы процесса сушки гранулированного материала, методы определения скорости сушки и описаны конструктивные схемы аппаратов. Р. А.

**5И100. Тепловая сушка в псевдоожиженных слоях.** Beeken D. W. Thermodrying in fluidized beds. «Brit. Chem. Engng», 1960, 5, № 7, 484—487, 2 (англ.; рез. франц., нем., русск.).—Рассмотрены условия сушки гранулированных материалов в процессе псевдооживления их потоком горячих газов и зависимости эффективности процесса от свойств и размеров частиц, свойств и т-ры газа. Приведены данные о некоторых сушильных установках для обработки доменного шлака, фосфатов, глины и различных химикатов. А. Р.

**5И101. Исследование процессов смешения.** V. Влияние механического перемешивания на массоперенос при гранулированных твердых частиц к жидкости. Kolář V. Studies on mixing. V. Effect of mechanical mixing on the rate of mass transfer from granular solids in a liquid. «Collect. Czechoslov. chem. commun», 1959, 24, № 10, 3309—3325 (англ.; рез. русск.).—Исследована скорость растворения гранулированных твердых частиц в жидкости в зависимости от числа оборотов и типа ротора мешалки, емкости аппарата и размера частиц. Применены три вида роторов: трехлопастная пропеллерная мешалка, турбинная мешалка и четырехлопастная мешалка с уклоном лопастей под углом в 45°, которые размещались в сосудах диам. 330, 216 и 165 мм; диаметр мешалки равнялся 1/3 диаметра сосуда. По окружности устанавливались четыре перегородки шириной в 1/12 диаметра сосуда. Скорость вращения мешалки составляла 200—1200 об/мин. Скорость растворения в воде NaCl и  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  с частицами размером 0,75, 1,5 и 3,0 мм, определялось по изменению электропроводности р-ра. Тип ротора не влияет существенным образом на результаты, что свидетельствует о равномерности распределения твердой фазы во всем объеме. Сообщение IV см. РЖХим, 1959, № 16, 57320; 1960, № 3, 9492. М. Р.

**5И102. Метод расчета химических реакторов барботажного типа.** Львов С. В., Фальковский В. Б. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 2, 52—54.—Описан метод расчета высоты барботажного слоя в хим. колонных реакторах, основанный на том, что динамика многих процессов хемосорбции в реакторах описывается ур-нием первого порядка  $H/S = KW^{0.25}$ , где  $H$  — высота барботажного слоя в м,  $W = V_0/\rho$  — условная начальная линейная скорость газа, отнесенная к полному сечению колонны в м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>сек,  $\rho$  — поперечное сечение колонны м<sup>2</sup>,  $S = \ln(y_n/y_0)(y_n + y_0)$  — начальная и конечная конц-н реагирующего газа в об. процентах,  $K$  — коэф. для данного хим. процесса, зависящий от коэф. диффузии, вязкости и других физ. параметров. После определения  $H$  рассчитывается гидравлич. сопротивление барботажного слоя по ур-нию  $\Delta P = H\gamma_*$ , где  $\Delta P$  — падение давления в кг/м<sup>2</sup>,  $\gamma_*$  — уд. вес газожидкостной смеси в кг/м<sup>3</sup>. Указанные

ур-ния объединяются с ур-нием для затрат на амортизацию и текущий ремонт реактора на единицу произведенного в-ва и стоимости электроэнергии, затрачиваемой на преодоление гидравлич. сопротивления. Дифференцирование полученного выражения позволяет найти оптимальное значение скорости, при которой затраты будут минимальными. Р. Терехин

**5И103. Регулирование газовых потоков в реакторах.** Drouhin R. Contribution au contrôle de l'écoulement des veines gazeuses dans les réacteurs. «Génie chim.», 1960, 83, № 1, 15—22 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—На основании общих законов гидродинамики рассматривается возможность равномерного распределения газовых потоков в реакторе без заполнения его насадкой (кольцами Раппа). Указывается, что изменением формы входных патрубков невозможно достичь требуемой характеристики потока входящего газа, которая обеспечила бы одинаковое время пребывания газа в реакционном пространстве (вследствие параболич. распределения скоростей в потоке газа). Для достижения равномерного распределения скоростей в потоке газа предлагается вокруг потока реагирующего газа направлять поток инертного газа; при этом два потока с параболич. распределением скоростей взаимодействуют так, что в осевой части реактора, где протекает реагирующий газ, достигаются почти одинаковые скорости в поперечном сечении. Если введение инертного газа в реактор нежелательно, то предлагается устанавливать внутри аппарата диффузор; при этом поток реагирующего газа, проходя через диффузор, будет вызывать циркуляцию газа внутри реактора, что приведет к выравниванию скорости в центральной части потока. Регулирование в обоих рассмотренных случаях возможно посредством изменения скорости потока реагирующего газа. Р. Терехин

**5И104. Некоторые вопросы конструирования аппаратов высокого давления для химических производств.** Hennel Wacław. Niektóre zagadnienia aparatury wysokociśnieniowej w przemyśle chemicznym. «Przem. chem.», 1960, 39, № 5, 316—322 (польск.).—Рассмотрены наиболее распространенные конструкции затворов и арматуры высокого давления (300—350 ат). На основе опыта эксплуатации даны рекомендации по выбору конструкции и метода изготовления корпусов реакторов, а также подбору соответствующих затворов и рациональному расположению внутренних теплообменных элементов в реакторах. Отмечено, что расположение реакторов, в которых протекают процессы при высоких т-рах, в отдельных камерах обычно не достигает цели и более рационально предотвращать перегревание стенок реактора. Р. Терехин

**5И105. Контактное взаимодействие газа с жидкостью в псевдоожиженном слое.** Lanneau K. P. Gas-liquids contacting in fluidized beds. «Trans. Instn Chem. Engrs», 1960, 38, № 3, 125—137. Discuss., 137—143 (англ.).—Исследован градиент плотности в псевдоожиженном слое с использованием техники взятия проб малого объема, определяющей «плотность в точке»; анализ опытных данных позволил охарактеризовать распределение твердых частиц в различных фазах псевдоожиженного слоя (эмульсионной и барботажной), относительные объемы фаз в слое, относительную скорость газового потока через фазы, степень обратного перемешивания и взаимодействие между фазами. Для описания кинетики необратимой хим. р-ции первого порядка в псевдоожиженном слое предложена математич. модель процесса, основанная на том, что псевдоожиженный слой состоит из двух фаз. Выведенные ур-ния решены графически. Указано, что пользуясь полученными данными, можно определить влияние эффективности контактирования на кинетику р-ции первого порядка. Отмечено, что применение электронных моделирующих машин позволит решать подобные задачи для р-ций высших порядков. Р. Терехин

**5И106.** Измельчение материалов в замкнутом цикле с применением циклонов.—«Цзяньчжу цайляо гунъе, Jianzhu cailliao gongye», 1960, № 12, 21—22 (кит.).—Приведены схемы установок для измельчения и даны результаты опытов по измельчению. В. Ж.

**5И107.** Введение в проблемы химической техники. Corcoran William Harrison, Lacey William Noble. Introduction to chemical engineering problems. New York—London, McGraw—Hill Book Co., 1960, xii, 185 pp., ill., 53 sh. 6d. (англ.)

**5И108.** Фильтр для очистки газов с автоматической пульсирующей продувкой. Чешля Э. Л., Рыбин В. Р., Савельев А. Н., Василенчук А. С., Бокштейн С. Я. Авт. св. СССР 125118, 29.12.59.—Фильтр с вертикальными фильтровальными камерами, помещенными в кожух, разделен горизонтальной перегородкой на верхнюю зону очищенного газа и нижнюю зону запыленного газа. По мере увеличения толщины осадка на внешней поверхности фильтровальных камер разность давлений между зонами возрастает. При достижении определенной разности давлений манометр, заблокированный с электромагнитными клапанами, открывает последние на короткий промежуток времени и по соплам в камеры из баллона кратковременно поступает воздух со сверхзвуковой скоростью. При этом происходит интенсивная эжекция очищенного газа из верхней зоны внутрь фильтровальных камер. Волна сжатого и эжектируемого воздуха проходит по всей высоте камеры и удаляет с ее наружной поверхности слой пыли. В. Герцовский

**5И109.** Устройство для подвешивания ионизирующих электродов в электрофильтрах. Wachter Hans, Steuernagel Walter. Abstützung der einseitig an einer Zugstange angeordneten Sprühelektroden an Elektrofiltern. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 972243, 11.06.59.—Описана конструкция устройства для подвешивания рамных ионизирующих электродов в пластинчатых электрофильтрах, которая позволяет производить отключение напряжения от неработающих или очищаемых секций электрофильтра.

**5И110.** Вертикальный фильтр-пресс. Симомура Канэхару. Японск. пат. 4944, 11.05.60.—Описан плиточно-рамный фильтр-пресс, который поворотом вокруг горизонтального вала, расположенного около опорной плиты, переводится в вертикальное положение, в результате чего облегчается удаление воздуха, поступающего с суспензией, из рам фильтр-пресса, и повышается эффективность последнего. М. Гусев

**5И111.** Регулирующая арматура с ручным приводом для фильтр-прессов с горизонтальными плитами, работающих со слоем вспомогательного вещества.—Handbedienbare Regelarmatur für Schichten- oder Anschwemmfilter in Pressenform. [Fa. Philipp Hilge]. Пат. ФРГ 1049362, 30.07.59.—Централизованная система переключения регулирующей арматуры на трубопроводах к фильтр-прессам состоит из двух жестко заблокированных между собой при помощи вертикального стержня многоходовых пробковых кранов, расположенных у верхней и нижней частей фильтра. К верхнему концу стержня прикреплена рукоятка ступенчатого переключателя, приводимая в действие от руки и проходящая при повороте на 360° через ряд определенных положений; при этом происходит одновременный поворот верхнего и нижнего пробковых кранов, в результате чего производится переключение в определенной последовательности стадий подачи в фильтр суспензии, удаления фильтрата, выгрузки осадка, а также поступления и удаления промывной жидкости. В. Реутский

**5И112.** Устройство для введения суспензии и промывной жидкости в листовый фильтр. Нокай Ма-кото [Дайнихон сайто кабусики кайся]. Японск. пат.

1592, 1.03.60.—Под вертикальными фильтровальными рамами горизонтального листового фильтра расположена горизонтальная труба с соплами для подачи суспензии и промывной жидкости; суспензия во время фильтрации и промывная жидкость во время промывки осадка направляются из сопел в пространство между рамами с такой скоростью, что сползание осадка с поверхности рам предотвращается. М. Гусев

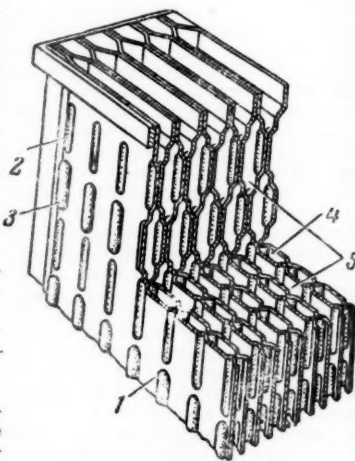
**5И113.** Автоматизированная фильтровальная установка для осветления жидкостей. Татаро Сёдзо. [Ивасаки Такэси]. Японск. пат. 2995, 31.03.60.—Описана установка с вертикальным цилиндром, фильтром, разделенным горизонтальной фильтровальной перегородкой на верхнюю и нижнюю части. Осветляемая жидкость поступает из сосуда, где она обезвоживается хлористым кальцием, в верхнюю часть фильтра. Осветленная жидкость удаляется из нижней части фильтра насосом, приводимым в действие автоматическим устройством в соответствии с давлением в нагнетательной линии. Нижняя и верхняя части фильтра соединены с источником вакуума, причем автоматическое действующее устройство с поплавковым клапаном осуществляет попеременные операции засасывания осветляемой жидкости и ее фильтрации. Установка может быть использована для осветления трансформаторного масла и органич. р-рителей. М. Гусев

**5И114.** Устройство для определения теплопроводности жидкой или газообразной среды. Савицкий Г. И. Авт. св. СССР 122313, 25.08.59.—Предлагается в устройстве для определения теплопроводности жидкой или газообразной среды, содержащем эталонную стенку с известным термич. сопротивлением, по обе стороны которой расположены две проточные камеры с термометрами, установить дополнительно термометр для измерения т-р поверхностей эталонной стенки. Это позволит одновременно с определением теплопроводности измерять также коэф. теплоотдачи к протоку исследуемой среды. А. Ровинский

**5И115.** Пластинчатый теплообменник.—Plattwärmeväxlare. [T. Ramén]. Швед. пат. 170747, 22.03.60.—

Пластинчатый теплообменник, предназначенный для нагревания или охлаждения жидкости или газа другой жидкостью или газом, отличается эффективностью действия и небольшим гидравлич. сопротивлением. Теплообменник состоит из параллельно расположенных вертикальных металлич. листов 1, которые имеют чередующиеся ряды «вмятин» 2 и 3, причем выпуклости последних в соседних рядах направлены в противоположную сторону, в результате чего образуются каналы 4 и 5, по которым протекают жидкости или газы. Н. Пономарев

**5И116.** Система принудительной циркуляции жидкого теплоносителя. Саэгуза Кодзиро [Сэйтсёю кабусики кайся]. Японск. пат. 1803, 8.03.60.—Жидкий высокотемпературный теплоноситель циркулирует в системе, включающей печь для нагре-



вания Т  
особой  
ный Т  
сом и  
тельс  
ности  
са Т  
он воз  
5И117  
Laitelm  
Фин. п  
выпарн  
щаяся  
Аппара  
торых  
череду  
дах в  
пар и  
упарив  
ностью  
переда  
5И11  
вакуум  
хон р



ступ  
отвод  
по к  
5И  
пере  
Нерп  
Чехо  
ры

тру  
лаи  
жет  
юш



вания Т, теплообменник, где Т охлаждается, и насос особой конструкции, который перемещает охлажденный Т в печь; часть Т из трубопровода между насосом и печью отводится в холодильник, где Т дополнительно охлаждается и затем поступает в особые полости насоса для охлаждения его сальников; из насоса Т поступает в промежуточный резервуар, откуда он возвращается в систему циркуляции. М. Гусев

**5И117. Устройство для выпаривания жидкостей.**—Laitelma nesteiden höyrystämiseksi. [Kaarlo Ståhlberg]. Фин. пат. 30329, 15.10.59.—Предложена конструкция выпарного аппарата интенсивного действия, отличающаяся использованием пластинчатой поверхности. Аппарат собирается из металлич. пластин, высота которых меньше ширины; пластины образуют пакет с чередующимися узкими каналами. В смежных каналах в горизонтальном направлении движется греющий пар и в вертикальном направлении (снизу вверх) — упариваемый р-р. Аппарат характеризуется компактностью, малым сопротивлением, высоким коэф. теплопередачи и малой температурной депрессией. М. А. Т.

**5И118. Аппарат для дистилляции под высоким вакуумом.** Накагава Йо, Танаба Масами. [Нихон рика когё кабусики кайси]. Японск. пат. 1221, 26.02.60.—Аппарат

предназначен для дистилляции масел, а также дегазации и дезодорации жидкостей. Обрабатываемая жидкость через трубу 1 и распределительное устройство 2 поступает на ряд горизонтальных греющих змеевиков 3, разделенных направляющими перегородками 4 (напр., сетками). Пары проходят сквозь перфорированную перегородку 5 и конденсируются на цилиндрич. поверхности 6, охлаждаемой рубашкой 7. Конденсат по каналу 8

поступает в трубопровод 9. Несконденсировавшийся пар отводится по штуцеру 10. Неиспарившаяся жидкость по конич. поверхности 11 стекает в трубу 12. М. Гусев

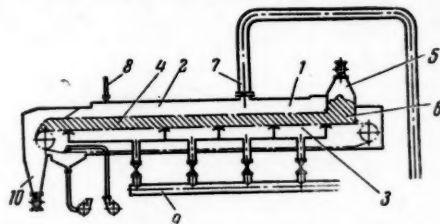
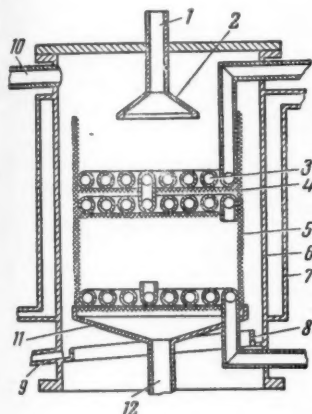
**5И119. Способ непрерывной очистки вещества перекристаллизацией из расплава.** Wichterle Oto. Nepreržitý způsob čištění látek krystalisací z taviny. Чехосл. пат. 88051, 15.12.58.—Предложен метод непрерывной очистки перекристаллизацией в-ва в аппарате,

отличающемся порядком чередования зон нагревания и охлаждения. Очищенное в-во в виде расплава вводится по трубе 1 в аппарат, представляющий собой закрытый желоб прямоугольного сечения с горизонтальной и наклонной частями; внутри желоба размещены вертикальные алюминиевые

трубки, используемые для зонного нагревания и охлаждения. Расплавы под действием силы тяжести движется вниз в наклонной части аппарата; соответствующим включением зон нагревания и охлаждения до-

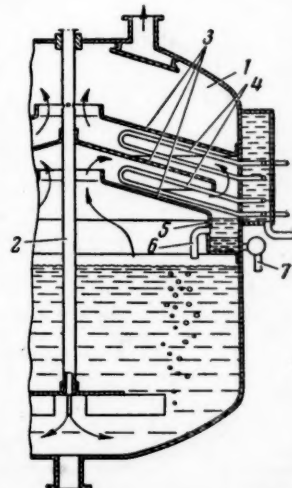
стигается образование слоев кристаллов 2, движущихся противотоком расплаву; в эти слои переходят загрязняющие примеси. Очищенный расплав выводится по линии 3. Кристаллы, содержащие загрязняющие примеси, переводятся в горизонтальную часть аппарата и расплавляются при соприкосновении с обогреваемой поверхностью 4; образовавшийся расплав отводится через вентиль 5. В. Елинек

**5И120. Способ экстрагирования из твердого материала паробразным растворителем.**—Secheur de matière solide, en particulier de tourteaux d'extraction. [Soc. An. Extraction Continue de Smet]. Бельг. пат. 555105, 12.02.60.—Предлагается конструкция экстрактора для экстрагирования паробразным р-рителем из твердых материалов с последующим извлечением р-рителя из твердого материала водяным паром. Горизонтальный корпус аппарата 1 поделен на верхнюю камеру 2 и нижнюю 3. В корпусе помещается транспортер 4, на который из бункера 5 поступает сыпучий твердый материал 6. По трубопроводу 7 подводится паробразный р-ритель, по 8 пары воды. Через ленту транспортера и трубопроводы 9 производится откачивание паров воды и р-рителя, присоединенные к от-



дельным секциям нижней камеры 3 аппарата 1. Вакуум в каждой секции регулируется автоматич. вентилями в зависимости от сопротивления слоя твердого материала на ленте транспортера. Материал, доведенный за счет подачи паров воды с одновременной откачкой до заданного содержания р-рителя сбрасывается в бункер 10. Откаченный паробразный р-ритель поступает в сепаратор, в котором происходит отделение извлеченных компонентов, после чего р-ритель вновь подается в аппарат. К. Сакодынский

**5И121. Реактор для системы газ-жидкость.** Wallin Curtiss C. Liquid-gas contact reactor. [Sun Oil Co.]. Пат. США, 2917372, 15.12.59.—Описан цилиндрич. реактор для осуществления взаимодействия между газом и жидкостью, отличающийся тем, что в нем размещены обратный холодильник и разделительный сосуд. В жидкость, находящуюся в реакторе 1, через полый вал 2 мешалки подается газ. Непрореагировавший газ, испарившаяся жидкость и продукты р-ции поступают в 2-ходовой холодильник, образованный пластинами 3 и змеевиками 4. Сконденсированная жидкость стекает в канал 5, где



разделяется. Верхний слой сливается через патрубок 6 обратно в реактор, а нижний слой удаляется через штуцер 7. Реактор, в частности, предназначен для окисления некоторых ароматических углеводородов, напр., ксилолов, кислородом.

Р. Терехин  
5Н122. Подача газа во вращающийся реактор при помощи изогнутой под прямым углом трубы. Christel Ernst. Gaszuführung mit rechtwinklig gekrümmten hohlen Zuführungsleitungen zu sich drehenden Reaktionstrommeln. [J. S. Fries Sohn]. Пат. ФРГ 1024059, 11.06.59.—Для увеличения поверхности контакта между твердым материалом и газом во вращающемся горизонтальном реакторе предложено производить подачу газа не на поверхность обрабатываемого материала в аппарате, а под его слой на дне аппарата. Для этой цели трубу для ввода газа в аппарат предложено делать не прямой, а с двойным изгибом с таким расчетом, чтобы она опускалась до дна аппарата и далее шла в направлении оси по его дну; при этом верхняя часть боковой поверхности нижнего (придонного) участка трубы должна быть перфорирована. Отмечено, что по сравнению с ранее применявшимися устройствами, описанное устройство позволяет при миним. уносе обрабатываемого материала значительно увеличить продолжительность его контакта с газом.

В. Реутский  
5Н123. Реакционный аппарат высокого давления. Бойко В. И., Никонов В. И., Оречкин Д. Б., Пактис У. Авт. св. СССР 125239, 8.01.60.—Реактор состоит из вертикального цилиндрич. нагреваемого индукционной катушкой корпуса, внутри которого установлены змеевик для теплоносителя и пропеллерная мешалка. Реактор отличается тем, что вал мешалки выполнен полым с целью использования идущего на р-цию газа для охлаждения обмотки электродвигателя, приводящего в действие мешалку, и защиты подшипников от коррозионного влияния жидкости при отсутствии сальников на валу мешалки и электродвигателя; в месте соединения вала мешалки с валом электродвигателя имеются отверстия для входа газа, проходящего по оси электродвигателя, в полый вал под избыточным давлением, а в нижней части вала — радиальные отверстия для выхода газа. Электродвигатель и подшипники дополнительно охлаждаются водными рубашками.

Р. Терехин  
5Н124. Облучение электронами. Trump John G. Electron irradiation. [High Voltage Engineering Corp.]. Пат. США 2907704, 6.10.59.—Предлагается метод облучения искусственно ускоренными электронами жидкостей, газов или паров, способных коагулировать, а также разлагаться или полимеризоваться с выделением осадков, отличающийся тем, что окно электронного ускорителя защищается плотно прилегающей, пропускаемой для электронов полимерной пленкой, устраняющей непосредственный контакт окна с облучаемым в-вом. Таким образом окно ускорителя предохраняется от термич. или хим. воздействия облучаемых в-в. Защитная пленка может быть выполнена в виде бесконечной ленты, во время движения плотно прилегающей к окну электронного ускорителя; при этом осадки и продукты разложения или полимеризации, образующиеся в процессе облучения обрабатываемых веществ, могут удаляться с ленты скребком.

В. Терехин

См. также: Центрифуги 5Н313. Фильтровальная перегородка 5Н509. Теплоизоляционный материал 5К400. Выпаривание 5Н312, 5Н498. Охлаждение 5Н244. Дистилляция 5Н134, 5Н148. Экстракция 5Н338. Адсорбция 5Н340. Хим. реактор 5Н135

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редактор Н. Я. Феста

5Н125. Состояние техники автоматического регулирования в США. Kronmüller H. Der Stand der Regelungstechnik in den USA. «Regelungstechnik», 1960, 8, № 7, 221—226 (нем.; рез. англ.).—Обзор по материалам приборостроительной выставки Американского общества приборостроителей, состоявшейся в Чикаго в 1959 г. См. РЖХим, 1960, № 23, 92621. В. Ремнев

5Н126. О применении вычислительных машин в химической промышленности. Часть I. Ankel Th. Über die Anwendung von Rechenmaschinen in der chemischen Industrie, Teil I. «Regelungstechnik», 1960, 8, № 7, 227—233 (нем.; рез. англ.).—Для проведения полной автоматизации хим. произ-в применяют оптимизацию процессов с помощью вычислительных машин (ВМ). При высшей степени автоматизации применяют управляющие ВМ, которые получают информацию от датчиков, установленных для измерения различных параметров процесса и переставляют задатчики регуляторов процесса с целью получения оптимального режима. В более простых случаях ВМ служит советчиком оператору. В этом случае информация поступает в ВМ или непосредственно от датчиков, или задается вручную. ВМ выдает оператору данные для ведения процесса. Различают 2 способа применения управляющих ВМ. В первом случае ВМ измеряет выходной параметр и, на основании полученных данных, управляет регуляторами процесса с целью получения оптимума. При этом точного знания математич. описания процесса не требуется. Во втором случае ВМ измеряет возмущения процесса и, после проведенных расчетов, производит необходимые корректировки, не дожидаясь воздействия этих возмущений. В этом случае необходимо знание точного математич. описания процесса. Рекомендуется применение более сложной ВМ дискретного действия, которая может, кроме функций расчета оптимума, производить одновременно также расчеты бухгалтерского типа. В некоторых случаях можно применять комбинации из ВМ аналогового и дискретного типа. Первая ВМ производит вспомогательные расчеты. Приводится ход работ по изучению хим. процессов с целью применения для них ВМ и выбора соответствующей ВМ, а также порядок составления необходимых ур-ний.

И. Илюх  
5Н127. Аналоговое вычислительное устройство для расчета истинного расхода газа. Simons F. P. An on-line solid-state analog computer for automatic gas flow compensations. «IRE Internat. Convent. Res. (formerly IRE Nat. Convent. Rec.)», 1960, 8, № 2, 96—108 (англ.).—Описание принципа действия и устройства аналоговой машины для расчета расхода газа через диафрагму с компенсацией на абс. давление и т-ру газа. В. В.

5Н128. Методы определения оптимального уровня и предела автоматизации технологических процессов. Zagębski Henryk. Metody określania optymalnego poziomu i zakresu automatyzacji procesów technologicznych. «Pomiary, automat., kontrola», 1960, 6, № 6, 215—218 (польск.).—Дано развернутое описание двух математич. методов технико-экономич. определения оптимального уровня и предела автоматизации технологич. процессов: метода Штрейца (Чехословакия) и метода Лосиевского (СССР). Приведен также ряд общих рекомендаций по проектированию систем автоматизации произ-ва: выполнение технич. и экономич. анализа существующих технологич. операций; оценка качества и надежности работы регуляторов, приборов и устройств автоматич. систем; систематич. собиранье статистич. данных об экономии затрат, достигаемой автоматизацией отдельных операций, агрегатов и процессов и др.

Ю. Скорецкий

**5И129.** О классификации схем авторегулирования процессов в кипящем слое. Плисский Л. Г., Сагайдак Н. А. В сб. «Автоматиз. произв. процессов». Вып. 3. М., АН СССР, 1960, 44—56. — В основу классификации процессов в кипящем слое предлагается положить следующие признаки: назначение технологич. процесса, вид и способ переработки сырья, характер тепловыделения, характер хим. р-ций, конструктивное оформление. При этом наиболее существенными с точки зрения авторегулирования являются третий и последний признаки. Исходными положениями для построения схемы автоматич. регулирования авторами принимаются: стабилизация входных параметров, стабилизация выходного параметра т-ры кипящего слоя, возможность управления нагрузкой, подавление возмущений. Приведены примеры составления схем автоматич. регулирования некоторых типовых процессов, исходя из приведенных положений. М. Людмирский

**5И130.** Оптимизация распределения температур в печке реакторов. Aris R. On Denbigh's optimum temperature sequence. «Chem. Engng Sci.», 1960, 12, № 1, 56—64 (англ.; рез. франц., нем.). — Описано применение принципов динамич. программирования для выявления оптимального распределения т-р в печке хим. реакторов. Приводятся некоторые сведения из теории динамич. программирования. Рассматриваемый пример обобщен на случай ограничений по т-ре и времени пребывания сырья в реакторе. Б. Вольтер

**5И131.** Об автоматизации электрохимических производств. Стендер В. В. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР», 1960, № 6, 3—7 (рез. каз.). — Рассматриваются некоторые проблемы, связанные с автоматизацией наиболее сложных процессов при электролизе в металлургии: автоматизация подачи анодов в ванну и автоматизация выгрузки катодного металла. На примерах электролитич. произ-ва цинка, кадмия, никеля и др. приводятся некоторые направления решения этих задач. М. Людмирский

**5И132.** Непрерывное производство  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  автоматически регулируется по окислительно-восстановительному потенциалу. Duncan E. Paul, Schnabel Philip M. Continuous  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  production automatically controlled from oxidation-reduction potential. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 7, 108—111 (англ.). — В статье описывается технологич. схема произ-ва отбеливающего р-ра. Приводится схема автоматизации этого произ-ва с применением регуляторов уровня, плотности, т-ры, давления и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). ОВП измеряется на входе в сборник готового р-ра при помощи Pt и  $\text{AgCl}$  электродной пары. Регулятор ОВП воздействует на подачу  $\text{Cl}$  в реактор хлорирования. И. Ихлов

**5И133.** Определение динамических характеристик процессов при случайных возмущениях. Нотан С. J., Tierney J. W. Determination of dynamic characteristics of processes in the presence of random disturbances. «Chem. Engng Sci.», 1960, 12, № 3, 153—165 (англ.; рез. франц., нем.). — Рассмотрено определение динамич. характеристик процессов в типовом аппарате (напр., реакторе с мешалкой) с помощью регистрации параметров процесса, когда входные и выходные функции подвергаются случайным возмущениям. На указанном примере описана методика использования корреляционного и спектрального анализа для обработки данных, полученных при моделировании процесса на вычислительной машине. Отмечено, что применение вычислительной машины позволяет рассчитать зависимость передаточной функции и частотной характеристики от длительности регистрации отдельного параметра, интервала времени между регистрациями и типа выбранной функции, а также учесть влияние нелинейности процесса. Б. Сумм

**5И134.** Автоматическое регулирование в холодильной технике пищевой промышленности. Andersen

S. A. Automatisk regulering i levnedsmiddelkoleteknikken. «Kulde», 1960, 14, № 2, 13—17 (датск.). — Обзор основ периодического и непрерывного регулирования. Рассмотрено устройство реле давления всасывания (прессостат) и принципы пропорционального регулирования. Особое внимание обращено на способы повышения скорости и надежности действия регуляторов. В этой связи описаны быстродействующий клапан к прессостату и вспомогательный регулирующий клапан, управляемый изменением давления пара в испарителе. Отмечена возможность применения испарителя, состоящего из двух секций, действующих по системе Крёйера (поочередное включение в работу с взаимным сдвигом по фазе на  $180^\circ$ ). Г. Стелльх

**5И135.** Контроль циркуляции воды и пара в силовых станциях высокого давления при помощи автоматических приборов. Fuhrmann H. Die analytische Überwachung des Wasser-Dampf-Kreislaufes in Hochdruckkraftwerken durch selbsttätige Meßgeräte. «Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer», 1960, № 67, 269—275 (нем.). — По мере возрастания давления пара растут требования к уменьшению конц-ий примесей в паре, конденсате и питательной воде. Приводится принципиальная схема контроля состава на современной силовой станции. Предусматривается автоматич. контроль: а) питающей воды на электропроводность (диапазон 0—4000 мкмо/см), содержание  $\text{SiO}_2$  (диапазон 0—5 мг/л),  $\text{PO}_4^{3-}$  (диапазон 0—25 мг/л) и гидразина (диапазон 0—0,5 мг/л); б) циркулирующего пара на электропроводность (0—2 мкмо/см), pH (7—12 pH) и содержание  $\text{SiO}_2$  (0—0,2 мг/л); в) конденсата на электропроводность (0—10 мкмо/см), pH (7—12 pH), содержание  $\text{O}_2$  0—0,05 мг/л и гидразина (0—0,5 мг/л). Для анализа воды на  $\text{SiO}_2$  рекомендуется автоматич. титрометр «Силикометр», в котором при помощи мерных сосудов и электромагнитных клапанов отмериваются нужные объемы исследуемой воды и реагентов. По истечении времени, необходимого для протекания р-ции, жидкость автоматически поступает в измерительную колвету, где фотометрируется при помощи автоматич. колориметра. Аналогичные приборы рекомендуются для измерения содержания в воде фосфатов (фосфатометр), солей жесткости (дурометр) и гидразина. Для определения  $\text{O}_2$  применяют деполаризационные методы. И. Ихлов

**5И136.** Три года автоматизации завода фирмы Тайдуотер в Делавар Сити. Roth S. E. Instrumentation, 3 years later at Tidewater's Delaware City plant. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 28, 110—112 (англ.). — В статье приводится опыт трехлетней работы системы автоматич. сбора и обработки информации на з-де. Всего работает 12 систем, контролирующие 4000 точек измерения. Производится почасовая и по требованию регистрация параметров, а также обогативший контроль и сигнализация предельных значений этих параметров с интервалом в 0,2 сек. За 100 тыс. час. работы предыдущего года процент простоя систем не превышал, в среднем, 0,23% при максим. за месяц 0,5%. После установки оборудования простой достигал 25% и снижен до указанных значений путем ряда мероприятий, из которых основные сводятся: а) к герметизации помещений, где установлены приборы, и уменьшению в них пыли; б) к замене открытых реле на герметизированные; в) усовершенствованию печатающих машинок; г) к улучшению эксплуатации приборов (применение профилактич. ремонта и повышение квалификации обслуживающего персонала). Основными вопросами, интересующими посетителей этого з-да являются не окупаемость автоматизации, которая очевидна, а методика применения и необходимые данные для заказа подобных систем автоматизации. И. Ихлов

**5И137.** Автоматизация теплотехнических и технологических процессов в керамической промышленности. Кацов Б. Е. «Стекло и керамика», 1960, № 7,





т-ры (отклонение температуры должно быть меньше 1°).

**5И144.** Регистрирующие физико-химические измерительные приборы для непрерывного исследования воды. Moya P. Schreibe physikalisch-chemische Meßgeräte zur laufenden Untersuchung von Wasser. «Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer», 1960, № 67, 265—268 (нем.).—Для анализа воды применяют главным образом электрохим. и колориметрич. анализаторы. Приводятся принципы действия и области применения электрокондуктометрич. приборов и pH-метров со стеклянным электродом. Показываются основные трудности, возникающие при их применении. Дана принципиальная схема деполяризационного анализатора  $O_2$  в воде. Прибор имеет миним. диапазон измерения 20  $\mu A$ , что соответствует току через вторичный прибор 10  $\mu A$ . При полностью обессоленной воде на входе в прибор устанавливается патрон с мрамором, повышающий электропроводность воды до 3—6  $\mu m$ . Для анализа содержания  $Ca + Mg$  или  $SiO_2$  применяют автоматич. титратор с колориметрич. указанием результатов титрования.

**5И145.** Переносные приборы анализируют атмосферу производственных помещений. Zatek Joseph. Portable instruments analyze workroom atmospheres. «Industr. and Engng. Chem.», 1960, 52, № 7, A 55—A 56 (англ.).—Для определения содержания пыли в воздухе производственных помещений рекомендуется применение: а) жидкостных абсорберов, через которые продувается исследуемый воздух; б) электрофильтров; в) термосадильных устройств, в которых осаждаются практически 100% пыли с размерами частиц меньше 5  $\mu$ ; г) пылесосов с фильтрами различных типов. Некоторые приборы предусматривают раздельное осаждение пыли различных размеров на ряд пластинок, что позволяет одновременно производить и седиментационный анализ этой пыли. Для анализа целого ряда вредных в-в рекомендуется применение индикаторных колориметрич. трубочек, через которые при помощи ручного насоса прокачивают определенный объем воздуха. По степени или длине окраски поглотителя в этих трубочках определяют конц-ию. Для определения взрывоопасных конц-ий в-в применяют термхим. индикаторы, градуированные от нижнего предела взрываемости (0—100% или 0—10%). Для определения содержания  $O_2$  в воздухе разработан деполяризационный газоанализатор со шкалой 0—25%  $O_2$ .

**5И146.** Автоматический контроль pH в производстве цинка. Петрова Л. Ю. «Цветн. металлы», 1960, № 8, 39—43.—Описание положительного опыта применения автоматич. pH-метров (каломельный и стеклянный электроды), разработанных ЦИА, в цинковом произ-ве.

**5И147.** Метрологические основы аналитического контроля химических производств. Снесарев К. А., Зараконская А. И., Воробьева М. Т. М.—Л., Гослесбумиздат, 1960, 206 стр., илл., 9 р. 45 к.

**5И148.** Способ регулирования процесса ректификации. Irvine Robert L. System of control for fractionation process. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2912365, 10.11.59.—Описаны способ и устройство для самобалансирующегося автоматич. регулирования режима работы ректификационной колонны. Основными регуляторами при этом являются 3 регулятора уровня: в холодильнике, сборнике и в низу колонны. Согласно патенту т-ра в холодильнике паров с верха колонны автоматически регулируется на уровне точки росы верхнего целевого продукта. Более тяжелые компоненты при этом сжижаются, жидкость отделяется в сборнике верхнего продукта от паров целевого продукта и с помощью насоса подается на верх колонны в каче-

стве орошения. Холодильник охлаждается благодаря испарению в его рубашке подаваемой в нее части нижнего продукта. Регулирование т-ры холодильника производится по сигналу уровня жидкости в сборнике, который воздействует на скорость вращения компрессора, откачивающего пары нижнего продукта из рубашки холодильника, изменяя тем самым интенсивность испарения и охлаждения. Уровень жидкости в сборнике регулируется путем воздействия на расход нижнего продукта, подаваемого в холодильник. Подогрев низа колонны осуществляется от того же компрессора, который, сжимая пары, нагревает их и возвращает в низ колонны. Регулирование подогрева осуществляется по сигналу уровня низа колонны, путем воздействия на клапан в линии подачи охлаждающей воды в теплообменник, охлаждающий подогретые компрессором пары, подаваемые в низ колонны. Отбираемая из холодильника часть нижнего продукта проходит через анализатор качества, который воздействует на расход отбираемого продукта. Уровень жидкости в холодильнике поддерживается регулятором уровня, воздействующим на клапан в линии подачи нижнего продукта в холодильник.

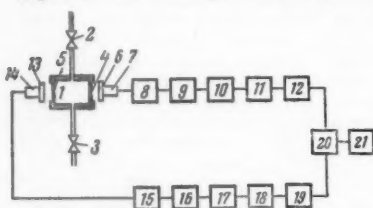
**5И149.** Водоподмягчитель. Nickols Chester R. Water softener. [Elgin Softener Corp.]. Пат. США 2919805, 5.01.60.—Детально (25 иллюстраций) описана предлагаемая система автоматизации (с кнопочным включением) процесса регенерации катионитного фильтра.

**5И150.** Прибор для измерения скорости жидкости.—Dispositif permettant la mesure de la vitesse d'écoulement d'un fluide. [Cie Générale de Télégraphie sans Fil]. Франц. пат. 1214236, 7.04.60.—Патентуется схема ультразвукового расходомера жидкостей, отличающаяся тем, что излучатель и приемники расположены не как обычно на одной прямой (по оси трубопровода), а по вершинам равнобедренного треугольника внутри трубопровода (на одной стенке приемники, а диаметрально противоположно между ним излучатель).

**5И151.** Способ поддержания постоянства расхода фторореагентов цианлава и цинкового купороса. Калмаков А. А., Хан Г. А., Штернберг В. Б. Авт. св. СССР 126431, 1.03.60.—Согласно предлагаемому способу в пулпу флотомашин погружается электродная пара, состоящая из золотого (или никелевого) и каломельного электродов, которая создает э.д.с., пропорциональную остаточной конц-ии цианов в пулпе. Получающаяся э.д.с. посредством потенциометра с пневматич. регулирующим устройством воздействует на регулирующий клапан, установленный в линии подачи цианлава в флотомашину. Изменение расхода цианлава фиксируется ротаметром с пневматич. преобразователем, выходной сигнал которого через блок соотношения системы АУС воздействует на задатчик регулятора расхода цинкового купороса. На вход регулятора расхода цинкового купороса поступает сигнал от пневмопреобразователя ротаметра, установленного на этой линии. Выбранная величина соотношения реагентов устанавливается при помощи блока соотношения. Схема отличается тем, что измерение конц-ии цианов производится при помощи описанной электродной пары.

**5И152.** Новый прибор для обнаружения продуктов расщепления в газах.—Nouveau dispositif détecteur de produits de fission dans les gaz) [Commissariat à l'Energie Atomique]. Франц. пат. 1189289, 1.10.59.—Описывается детектирующее устройство (ДУ) для обнаружения и измерения радиоактивных продуктов ядерного деления (РП) в газах, предназначенное для контроля работы атомного реактора. С помощью электронной запоминающей системы ДУ различает и измеряет только РП с коротким периодом жизни. Схема устройства и принцип действия ДУ состоит в следую-

щем. Исследуемый газ пропускается 30 сек. в камеру 1 при открытых клапанах 2 и 3, а затем оба клапана одновременно закрываются. Исходящее из камеры 1 радиоактивное излучение проникает через перегородки 4 и 5 и идет с убывающей интенсивностью вследствие короткого периода жизни определенных РП, содержащихся в камере 1. Со стороны тонкой перегородки 4 установлен стандартный спциллятор 6 с фотоумножителем 7, дающим на выходе импульсы, повторяемые предварительным усилителем 8. Включенные затем оконечный усилитель 9 и селектор 10 передают далее только те импульсы, которые укладываются в заранее избранную гамму, а установленный последовательно стандартный интегратор 11 дает на выходе электрич. напряжение, пропорциональное подсчитанному числу импульсов. Напряжение с интегратора 11 подается в электронное запоминающее устройство 12. Параллельно описанной цепи 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12, — ДУ содержит вторую идентичную цепь 13, 14, 15, 16, 17, 18 и 19, чувствительную только к специфическому радиоактивному излучению таких элементов, как напр. N<sup>16</sup>. Соответствующая селективность достигается подбором толщины перегородки 5. Выходное напряжение второй цепи противопоставляется в 20 общему напряжению, приходящему от запоминающего устройства 12. Полученный результирующий сигнал не содержит доли излучений долго живущих изотопов и передается далее в сборку 21, контролирующую состояние охлаждающего реактора газа.



Ю. Скореецкий

**5Н153.** Переносный прибор для обнаружения радиоактивных аэрозолей. — Détecteur portatif d'aérosols radioactifs. [Commissariat à l'Énergie Atomique]. Франц. пат. 1215106, 14.04.60. — Прибор служит для предупреждения персонала, обслуживающего установки, где могут присутствовать радиоактивные аэрозоли. Известно, что допустимая конц-ия таких аэрозолей очень мала и не улавливается обычными приборами. Построенные приборы, основанные на фильтрации газа и измерении возрастания радиоактивности фильтра, ввиду наличия насоса — громоздки. В патенте предлагается установить счетчики непосредственно вблизи фильтров противогазов, которые надевает персонал при необходимости обслуживания опасных мест. Таким образом исключается необходимость насоса, который заменяется легкими человеком, и последний с помощью такого прибора может быть предупрежден о том, что он находится в окружении опасной атмосферы.

З. Хаймский

**5Н154.** Прибор для определения местонахождения радиоактивного источника. — Nouveau dispositif pour repérer la position d'une source radioactive. [Commissariat à l'Énergie Atomique]. Франц. пат. 1209594, 2.03.60. — Прибор состоит из двух счетчиков, разделенных вертикальным экраном, так что оба счетчика дают одинаковые показания только тогда, когда источник находится в плоскости экрана. Вращая прибор в горизонтальной и вертикальной плоскостях можно найти местонахождение источника. Движение прибора и ориентирование его на источник может быть автоматизировано.

З. Хаймский

**5Н155.** Устройство для непрерывного измерения концентрации растворов. Заславский И. И., Горбунов В. А. Авт. св. СССР 128192, 28.04.60. — Для увеличения точности непрерывного измерения конц-ии р-ров предлагается устройство, в котором вход и выход жидкости производятся в одной точке измерительного контура, тем самым во внешнюю под-

водящую линию электрич. ток из жидкостного контура связи не ответвляется. Показано, что при расходе 3—5 л/мин для датчика с объемом жидкостного контура связи ~2 л внешняя линия связи на показания прибора не влияет.

М. Платнов

**5Н156.** Устройство для непрерывного контроля сопротивления жидкости. — Nouveau dispositif de contrôle permanent de la résistivité d'un fluide. [Commissariat à l'Énergie Atomique]. Франц. пат. 1212795, 25.03.60. — Устройство предназначено для сигнализации падения уд. сопротивления жидкости ниже определенного уровня. Это необходимо, напр. для сигнализации падения активности ионообменных смол в случае деминерализации воды. Когда смола начинает насыщаться, уд. сопротивление воды резко падает, и сопротивление кондуктометрич. ячейки, через которую протекает исследуемая вода, становится ниже определенного уровня. В результате падения напряжения на зажимах ячейки включенная параллельно с ней неоновая лампа гаснет, что служит сигналом необходимости регенерации ионообменной смолы.

См. также: Автоматизация: процесса хлорирования 5Н122; формовки посуды 5Н264; в цементной пром-сти 5Н385, 5Н87, 5Н101; в пищевой пром-сти 5Н20; мукомольного произ-ва 5Н35; в пивоваренном з-де 5Н242; мыловаренного произ-ва 5Н369. Автоматич. регулирование производственного процесса 5Н279. КИП в нефтяной пром-сти 5Н156, 5Н170. Автоматы в кондитерской пром-сти 5Н53

## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор И. Я Клинов

**5Н157.** Методы предотвращения коррозии. I. Turner T. Henry. Corrosion prevention. I. «Corros. Prevent. and Control», 1960, 7, № 7, 41—44 (англ.)

**5Н158.** Повреждение и разрушение материалов. Böhm O. Poškození a rozrušení materiálu korozí apod. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 5, 250—253 (чешск.; рез. русск., англ., нем.). — Рассмотрены процессы разрушения металлов вследствие термич. и механич. воздействий; описаны процессы эрозии и кавитации, меры борьбы с ними, приведено двенадцать методов защиты против коррозии.

И. Князева

**5Н159.** Защита от коррозии. Bjerninger S. S. Rostskydd. «Medd. Jordbrukstekn. inst.», 1960, № 285, 27 s. (шведск.). — Изложены общие положения процессов коррозии и условия ее возникновения. Описаны методы подготовки металлич. поверхности до нанесения защитных покрытий. В качестве защитных мер рассмотрены покрытия красками на Pb, Zn-хроматной, алкидной и, в особых случаях, на асфальтовой основе; антикоррозионные смазки для крупнобаритных установок (напр. с-х машин и пр.); спец. масла для двигателей внутреннего сгорания, нагнетательных насосов и др. и, наконец, лаки. Приведены данные практич. применения тех или иных защитных покрытий в различных отраслях пром-сти и получае-мого при этом экономич. эффекта. Библ. 15 назв.

М. Голомбик

**5Н160.** Коррозия и упаковка. Baudin Jacques. Corrosion et emballage. «Usine nouvelle», 1960, Num. spéc., Printemps», 232, 237, 239—241, 243—245, 247—249 (франц.). — Даны основные положения теории коррозии, коррозии с водородной и кислородной поляризацией, вопросы атмосферной и газовой коррозии, применение замедлителей коррозии. В общих чертах разбираются также вопросы защиты от коррозионных разрушений материалов при упаковке: подготовительные операции — методы обезжиривания и снятия окис-

ных пленок, окисления, смазки.

5Н161.

об оборудовании антукоррозийной защиты фосфорных сталей, насосов, материалов (башни, хладагаторы, теплообменники, трубы, емкости, стоки).

5Н162.

mistry (Ж. (тонск.).) — ления чер- сое е е процессовых метал- и гал- щиты от т- применен- 5Н163.

шка в Bohnes Zink als (нем.). — У- ление пот- от отнош- яного р- тока в поврежде- ного тока- скорость не катод- ления. С- рращении- возникаю- щих суб- бронза — тем для- чения.

5Н164.

оную у Н. Е., X. № 7, 15 пол-ве 0, то кор- шел. сре- обуслов- Н, поэ- значите- лия Zn- ло, что- змонной

5Н165.

дение м- Гром о 1963—15 процесс- показан- ном пот- занных 2 р-рах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водород- данных- пилам- лученни-

5Н166.

5Н167.

5Н168.

5Н169.

5Н170.

5Н171.

5Н172.

5Н173.

5Н174.

5Н175.

5Н176.

5Н177.

5Н178.

5Н179.

5Н180.



контр-расходе  
ого кон-  
казания  
Платков  
роля со-  
de con-  
Commis-  
1212796,  
ализация  
ределен-  
ализация  
учае де-  
аспытать  
опротиво-  
протек-  
ределен-  
на за-  
неоно-  
димость  
З. Х

рования  
пром-сти  
О; муко-  
е 5Н242;  
регулиру-  
й в неф-  
фондир-

I. Tur-  
os. Pre-  
.)

риалов.  
iálu ko-  
250—253  
ны про-  
и ме-  
и кави-  
дать ме-  
князова  
r Sig-  
e, 1960,  
ожения  
а. Опи-  
и до на-  
цптных  
Zn-хро-  
фальто-  
ушпога-  
; спец.  
агнета-  
ведены  
цптных  
олучае-  
таав.  
ломбли  
e que s.  
Num.  
47—249  
корро-  
приза-  
и, при-  
рах раз-  
ионных  
витель-  
я окис-

ных пленок, выбор защитных материалов (лаковые по-  
краски, смазки и пр.) и методы их нанесения на из-  
делия.

П. Стрекалов  
5И161. Совещание в Любони по борьбе с коррози-  
ей оборудования в производствах серной кислоты и  
фосфорных удобрений. Moliński Stanisław. Na-  
rada antykorozyjna przemysłu kwasu siarkowego i na-  
tów fosforowych w Luboniu. «Chemik», 1960, 13, № 5,  
243—245 (польск.).—На совещании (29 марта 1960 г.)  
рассматривались вопросы качества отливок, в частно-  
сти, насосов, из кремнистого чугуна, замены керамич.  
материалов и Рb на карит в отдельных аппаратах  
(балши, холодильники) сернокислотного произ-ва, вы-  
бора материалов для полов, применения пластмассо-  
вых труб и полихлорвиниловой фольги, а также хими-  
чески стойких лаков и красок.

В. Левинсон  
5И162. Ржавчина. Хинэ Фумио. «Кагаку, Che-  
mistry (Japan)», 1960, 15, № 1, 33—37; № 2, 116—121  
(японск.).—Рассмотрены механизмы и причины ржав-  
ления черных металлов, скорость коррозии их и спо-  
собы ее измерения, механизм анодного и катодного  
процессов черных металлов, механизм коррозии чер-  
ных металлов, покрытых защитными лакокрасочны-  
ми и гальванич. пленками; вопросы электрохим. за-  
щиты от коррозии, в частности, нанесение Al-пленок и  
применение замедлителей коррозии.

М. Гусев  
5И163. Электродные процессы при применении  
цинка в качестве активного анода. Eberius E.,  
Bohnes H. Elektrodenvorgänge bei Verwendung von  
Zink als Aktivano. «Metall», 1960, 14, № 8, 785—789  
(нем.).—Исследовались следующие вопросы: распреде-  
ление потенциалов на электродах Zn/Fe в зависимости  
от отношения поверхностей обоих электродов, их вза-  
имного расстояния, возникающая плотность защитно-  
го тока в системе, динамика изменения pH, влияние  
погрешности защитной окраски на плотность защит-  
ного тока, изменение поляризации Zn и Fe во времени,  
скорость разрушения Zn-анодов при их работе в систе-  
ме катодной защиты при различной форме и располо-  
жении. Специально исследовалось влияние скорости  
вращения электродов из Zn, Fe и бронзы на величину  
возникающего тока. Установлено, что с увеличением  
числа оборотов также росла и величина тока. Для пары  
бронза — Zn величина тока была значительно меньше,  
чем для пары Fe — Zn, как при покое, так и при вра-  
щении.

В. Притула  
5И164. О влиянии примесей свинца на коррози-  
онную устойчивость электролитного цинка. Титова  
Н. Е., Хамаганова Т. «Ж. прикл. химии», 1960, 33,  
№ 7, 1591—1594.—Изучение влияния добавок Рb в  
полве 0,08—1,35 вес. % к электролитному Zn показало,  
что коррозионная стойкость последнего в кислой и в  
щел. среде при этом повышается. Действие добавок Рb  
обусловлено влиянием на катодный процесс выделения  
H<sub>2</sub>, поэтому в кислой среде замедляющее действие Рb  
значительно. При сопоставлении диаграммы состоя-  
ния Zn — Рb с коррозионной кривой сплава обнаруже-  
но, что эвтектич. состав обладает наибольшей корро-  
зионной стойкостью. Библ. 8 назв.

Из резюме авторов  
5И165. Влияние состава раствора на анодное пове-  
дение малоуглеродистой стали. Герасимов В. В.,  
Громова А. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7,  
1563—1567.—При исследовании кинетики анодных  
процессов на Ст. 40 в 1 н. р-рах NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
показано, что скорость анодного процесса при постоян-  
ном потенциале остается одинаковой во всех исследо-  
ванных р-рах. Скорость катодного процесса в первых  
2 р-рах контролируется скоростью диффузии O<sub>2</sub>, в р-ре  
Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> как скоростью диффузии O<sub>2</sub>, так и скоростью  
водородной деполаризации. Отмечается согласование  
данных по скорости коррозии и стационарным потен-  
циалам, вычисленных из коррозионных диаграмм и по-  
лученных экспериментально. Показано, что механизм

коррозии Ст. 12ХМ в 1 н. р-рах NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и  
в дистил. воде аналогичен механизму растворения  
Ст. 40.

Из резюме авторов  
5И166. Изучение коррозионного и электрохимиче-  
ского поведения нержавеющей стали при катодной  
поляризации в растворах азотной кислоты. Сообще-  
ние I. Особенности саморастворения сталей. Миро-  
любов Е. Н., Куртепов М. М., Томашов Н. Д.  
«Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1015—1021.—  
Изучены особенности саморастворения нержавеющей  
сталей известных марок, соответствующих ГОСТ5632-50  
в р-рах HNO<sub>3</sub> при катодной поляризации в зависимо-  
сти от потенциала, концентрации к-ты и т-ры. Процесс са-  
морастворения нержавеющей стали при катодной поля-  
ризации в р-рах HNO<sub>3</sub> протекает при диффузионном  
торможении за счет замедленности стадии подвода  
к-ты к поверхности стали.

Из резюме авторов  
5И167. Влияние анодной поляризации на межкри-  
сталлитную коррозию нержавеющей хромоникелевых  
сталей. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Марко-  
ва О. Н. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1324—1334.—  
Показано, что в области устойчивого пассивного со-  
стояния в р-рах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отпущенная и закаленная  
Ст. 2Х18Н9 не подвергаются межкристаллитной корро-  
зии (МК), общая коррозия незначительна и в данном  
случае возможно применение анодной защиты. Уста-  
новлено, что в области транспассивности отпущенная  
Ст. 2Х18Н9 подвержена МК, в то время как у зака-  
ленной стали она не наблюдается в этих условиях.

Из резюме авторов  
5И168. Чрезмерный рост величины зерен и меж-  
кристаллитные выделения в железе. Часть I. Cou-  
lomb Pierre. Croissance exagérée du grain et ségré-  
gations intergranulaires dans le fer. «Métaux (corros.—  
inds)», 1960, 36, № 413, 1—23 (франц.).—При отжиге  
мягкого железа после проката наблюдаются явления  
чрезмерного увеличения отдельных кристаллич. зерен  
металла. В чистом 99,99%-ном Fe этого не происходит.  
Исследовано влияние примесей атмосферы, в которой  
производится отжиг хим. состава железа (в основном  
типа Армко), условий проката, т-ры отжига, старения  
металла, скорости нагрева и т. п. Исследовано также  
кристаллографич. строение крупных зерен, структура  
проката и др.

Ю. Аронсон  
5И169. К вопросу о механизме газовой коррозии  
магнесплавов типа Mg-Al-Zn-Mn. Маколкин  
И. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1572—1580.—  
Отмечается, что при низких т-рах и в начальной ста-  
дии окисления до 400° окисная пленка на сплаве Mg-  
Al-Zn-Mn состоит из MgO. Механизм процесса газовой  
коррозии состоит в диффузии Mg через пленку, обра-  
зованную продуктами коррозии. Зона р-ции распо-  
ложена на внешней поверхности окисной пленки. Выше  
400° процесс окисления принимает линейный характер,  
механизм газовой коррозии усложняется: происходит  
двусторонняя диффузия металла и O<sub>2</sub>, ввиду чего р-ция  
протекает и на границе металл — окисная пленка и в  
толще пленки. Нагрев сплава в азоте, а также смесей  
воздуха с CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> сопровождается образованием плен-  
ок на поверхности сплава, состоящих из смесей  
MeO + MeN, MeO + MeCO<sub>3</sub> и MeO + MeSO<sub>4</sub>, хорошо за-  
щищающих сплав от газовой коррозии при термич.  
обработке, проводимой при 425°. Из резюме автора

5И170. Скорость окисления металлов. Fueki Ka-  
zuо. «Korô kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J.  
Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5,  
688—692 (японск.).—Обзор. Рассмотрен механизм кор-  
розии Fe, Ni, Zn, Cr, Al, Co, Cu и Zr. Приведены ур-ния  
для расчета скорости коррозии. Библ. 30 назв. М. Г.

5И171. Влияние бериллия на окисление магния в  
начальной стадии. Moriguchi Shotaro, Shiraya-  
nagi Itaru. «Narog korô gidzokyo seisakô kokoku,  
Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya», 1960, 9, № 4,  
170—173 (японск.; рез. англ.).—Литые сплавы Mg-9Al-

1Zn-0 + 0,007% Be, Mg-0,1Al-0 + 0,00058% Be, Mg-1Al-0 + 0,015% Be после полировки выдерживали на воздухе (влажность 78% при  $\sim 20^\circ$ ) при 450—550°. Путем измерения отражательной способности и измерения потери веса образцов установлено, что Be способствует образованию на поверхности Mg защитной Mg-пленки.

Н. Михайлов

**5И172.** О скорости сгорания в кислороде проволоки из тяжелых металлов. Kirschfeld L. Über die Verbrennungsgeschwindigkeit von NE-Schwermetalldrähten in Sauerstoff. «Metall», 1960, 14, № 8, 792—796 (нем.).—Изучение скорости сгорания (СС) латуинной, Cu- и Zn-проволоки в чистом  $O_2$  показало, что Cu-проволока сгорает в жидкой фазе на поверхности капли с образованием расплавленной окиси. Латуны и Zn сгорают после испарения Zn. Zn испаряется из расплавленного металла (М), а латуны, вероятно, непосредственно из твердого сплава. При уменьшении давления СС Cu и Zn уменьшается, а СС латуны увеличивается. Все три М сгорают только после диссоциации мол.  $O_2$  в атомарный. Зависимость СС от давления  $O_2$  выражается парабол. кривой, а зависимость СС от поперечного сечения проволоки — гипербол. кривой. Приведены соответствующие графики и таблицы. Л. Борхи

**5И173.** Выбор сплавов стойких против коррозии при высокой температуре. Genilloud, M.-m.e. Sélection d'alliages résistants à la corrosion à haute température. «3 Colloque métallurg. corrosion (seche et aqueuse)». Saclay, 1959. «Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)», — Amsterdam, 1960, 37—51 (франц.; рез. англ.).—Изучена скорость окисления 30 различных сплавов на основе Cr, Ni, Fe, Al, Mo и др. Испытания проводились в печи Гереуса при постепенном обновлении воздуха, освобожденного от влаги и  $CO_2$ . Продолжительность испытаний 2000 час. Степень окисления определялась путем измерения во многих точках толщины металла на шпифах под микроскопом. Наименьшая потеря толщины (0,02—0,07 мм за 2000 час.) обнаружена у сплавов Ni-Cr типа 80/20 с добавкой 3—4% Al. По истечении 1000 час. окисление почти прекращается. Ю. Аронсон

**5И174.** Коррозионное поведение нержавеющих сталей в чистой воде при высокой температуре. Poulard E. Corrosion par l'eau pure à haute température d'aciers inoxydables. «3 Colloque métallurg. corrosion (seche et aqueuse)». Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.).—Amsterdam, 1960, 147—159. Discuss., 160 (франц.; рез. англ.).—Изучалось коррозионное поведение в чистой воде при 350° в течение 3, 6 и 12 м-цев 10 различных марок нержавеющих сталей типа 18-10 и 20-25, характеризовавшихся различным содержанием С с добавками Mo, Ti, Nb или без них. Испытанию подвергались миниатюрные автоклавы, изготовленные из этих сталей емк. 4 и 6 см<sup>3</sup>. Приведены подробные схемы устройств автоклавов и методики обезгаживания воды. Установлено, что в процессе испытания стальной pH воды изменялся незначительно, причем она становилась несколько кислой. Межкристаллитного разрушения стальной обнаружено не было, однако, их поверхность подвергалась окислению водой при высокой т-ре и точечной коррозии (К). Металлографич. анализом установлено, что точечная К возникает вблизи неметаллич. включений на поверхности образцов. Характер протекания К на полированной поверхности в жидкой и газовой водах, фазе одинаковый. В целом найдено, что вне зависимости от состава коррозионная стойкость сталей в чистой воде при 350° является высокой. Испытания стальной под напряжением  $\sim 12,5$  кг/мм<sup>2</sup> даже по истечении года показали нулевую К, сталь же с травленной поверхностью в этом случае подвергается межкристаллитной К. П. Стрекалов

**5И175.** Влияние водорода на коррозию циркония в воде при высокой температуре. Wanklyn J. N. L'influence de l'hydrogène sur la corrosion du zirconium dans l'eau à haute température. «3 Colloque métallurg.

corrosion (seche et aqueuse)». Saclay, 1959. «Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)».—Amsterdam, 1960, 127—133. Discuss., 133—135 (франц.; рез. англ.).—Исследована коррозия Zr и его сплавов при 325° в воде при катодной поляризации, а также в сухом  $O_2$  и в парах воды. Коррозия определялась по увеличению веса образцов и по величине  $1/CW$ , где  $C$  — диэлектрич. емкость, а  $W$  — увеличение веса. Разрушение и растрескивание защитной пленки ведет к увеличению С. Выделяющийся водород, как и водяной пар вызывают растрескивание защитной пленки. Водород в начале процесса ускоряет образование пленки. Сплав циркалло-2 значительно устойчивее чистого Zr. Легирующие элементы не уменьшают кол-во поглощенного водорода, а каким-то образом предотвращают разрушение пленки. Указывается, что для более точного выяснения механизма процесса необходимо исследовать механич. свойства пленки.

Ю. Аронсон

**5И176.** Применение титана как конструкционного материала для атомных реакторов, работающих на жидком топливе. Кавамура Кадзутото. «Титанизм», 1960, 8, № 1, 9—12 (японск.).—Обзор. Библ. 6 назв. М. Гусев

**5И177.** Коррозионная проблема энергетических реакторов, охлаждаемых двуокисью углерода. Rýpat Vratislav. Korozní problematika energetických reaktorů chlazených kyslíkem uhlíčitým. «Jaderná energie», 1960, 6, № 6, 192—199 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Рассмотрены вопросы коррозии в условиях работы реактора:  $t$  100—500°,  $P$  7—65 атм. Протекающие процессы коррозии объясняются р-циями окисления в присутствии  $O_2$ ,  $CO_2$  и водяных паров. Подробно разбираются проблемы коррозии стали, Mg, Mg-сплавов с Be, Zr, Be и других материалов, как Al, графит и керамика. Приведена кинетика взаимодействия газа с материалом реактора. Из всех Mg-сплавов наилучшими считаются: советский сплав Mg-Be, английский «магнокс» и французский Mg-Zr. И. Князева

**5И178.** Коррозия топливных элементов в воде и водяном паре. Janitschek F. Die Korrosion von Brennstoffelementen in Wasser und Wasserdampf. «Atomkern — Energie», 1960, 5, № 6, 222—229 (нем.; рез. англ.).—Изучена скорость коррозии нелегированного U и легированного различными элементами (Si, Mo, Nb, Zr, Pt) в водяных реакторах. Указываются сплавы для гильз топливных элементов. Показано, что циркалло-2, сплавы Zr + 1% Nb и Al-Fe-Ni могут найти применение как материал для гильз и конструкций в водяных реакторах. Библ. 30 назв. А. Козьминский

**5И179.** Коррозионные проблемы при сжигании жидкого топлива. Gumz Wilhelm. Korrosionsprobleme beim Verfeuern von Heizöl. «Techn. Überwachung», 1960, 1, № 8, 293—301, I (нем.; рез. франц., англ.).—Рассматривается высоко- и низкотемпературная коррозия котельных установок, работающих на жидком топливе. Высокотемпературной коррозии благоприятствуют содержащиеся в топливе V, S и щелочи. При рассмотрении низкотемпературной коррозии важна диаграмма водяной пар — серная к-та. Для предотвращения высокотемпературной коррозии рекомендуется удаление из топлива V, S и щелочей. Положительные результаты дало введение в топочные газы доломитовой пыли, существенно влияющей на т-ру плавления шлама. Подобная добавка ограничивает и низкотемпературную коррозию, адсорбируя  $SO_2$  и нейтрализуя поверхность нагрева. Отмечается, что очень высокими адсорбционными свойствами обладает ZnO. Библ. 37 назв. А. Козьминский

**5И180.** О стабильности гетерогенной структуры поверхности при коррозии пассивирующих металлов. Franck U. Über die Stabilität von heterogenen Oberflächenstrukturen bei der Korrosion passivierbarer Metalle. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 7, 401—410 (нем.; рез. англ., франц.).—На основе термодинамики

необратимой  
поверхност  
можность  
при местно  
-ре  $H_2SO_4$   
5И181.  
используем  
ной диффу  
«Физ. мет  
887.—Разви  
доженные  
ность уточ  
поментов в  
накоплени  
ных, а так  
перехода от  
В статье  
оценки.

5И182.  
рых расте  
и а н с к  
1960, 26,  
системы F  
ища корр  
содержани  
дается тат  
от состав  
родной обр  
тельность  
тем FRC

5И183.  
разрушен  
Swanp  
failure of  
1960, 88  
тронными  
бнарных  
что расте  
вдоль иск  
более дал  
емых п

5И184.  
на колич  
чения то  
Heinz,  
Werdes d  
setzung e  
Thomasst  
355—357.  
лейки, п  
образцов  
ванием  
дилось о  
рабочего  
На-итра  
измени  
электрот  
небольш  
шихся п  
троллит  
ишло раз  
же отме  
став оки  
компон  
центное  
ным при  
ния прои

5И185.  
ние мет  
содержа  
Lewis  
atmosph

необратимых процессов рассматривается стабильность поверхности корродирующих металлов. Показана возможность стабильного состояния гетерог. структуры при местной коррозии. Рассматривается коррозия Fe в р-ре  $H_2SO_4$  с добавками галогенов. А. Розмьянский, *ИИ181. О структурных характеристиках окисления, используемых при исследовании механизма реакционной диффузии.* Архаров В. И., Блайкова Е. Б. «Физ. металлов и металловедение», 1960, 9, № 6, 878—887.—Развиваются и детализируются соображения, изложенные ранее (РЖХим, 1959, № 8, 27794). Необходимость уточнения суждений о характере участия компонентов в реакционной диффузии возникает в связи с накоплением большого кол-ва фактич. эксперим. данных, а также в связи с назревшей необходимостью перехода от качественных оценок к количественным.

В статье предлагается новая схема построения этих оценок. Резюме авторов

**5И182. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов системы Fe—Ni—Cr.** Градицкий Н. Н., Калужная П. Ф. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 3, 324—326.—Установлено, что у сплавов системы Fe—Ni—Cr в 5%-ных р-рах  $H_2SO_4$  и HCl градиент коррозионной стойкости (ГКС) наблюдается при содержании в сплаве 18% Cr и 8% Ni, что подтверждается также изменением потенциалов в зависимости от состава сплава. Наблюдаемая ГКС объясняется природой образующейся  $\gamma$ -фазы в этой системе, что свидетельствует о существующей связи между возникновением ГКС и природой фаз на диаграмме состояния.

Из резюме авторов

**5И183. Искажения кристаллической решетки и разрушение сплавов в средах, вызывающих коррозию.** Swann P. R., Nutting J. Stacking faults and the failure of alloys in corrosive media. «J. Inst. Metals», 1960, 88, № 41, 478—480 (англ.).—Проведенное электронномикроскопич. исследование в проходящем свете бинарных сплавов Cu с Fe, Si, Al, Zn и Sn показало, что растворение металла в ряде случаев происходит вдоль искажений кристаллич. решетки. Результаты работы дали возможность объяснить ряд явлений, наблюдаемых при коррозионном растрескивании металлов.

Ю. Аронсон

**5И184. Влияние значения pH раствора электролита на количество и состав окислов после полного растворения томасовской стали.** Piper Erich, Hagedorn Heinz, Fröhlich Manfred. Der Einfluß des pH-Wertes der Elektrolytlösung auf Menge und Zusammensetzung der isolierten Oxydeinschlüsse vollbehaltiger Thomasstähle. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, 31, № 6, 356—357. Diskuss. 357—358 (нем.).—Описано устройство ячейки, предназначенной для электрохим. растворения образцов стали с последующим выделением и исследованием состава окислов. В ходе этой работы производилось определение pH р-ра, служившего в качестве рабочего электролита. Состав такого электролита: 5% Na-цитрат, 4,2% KBr, 0,6% KJ, pH 6,6—6,8. Отмеченное изменение значения pH р-ра после нескольких часов электролиза зависело от геометрии ячейки и оказалось небольшим. Микроскопич. исследование окислов, оставшихся после растворения стальных образцов в электролитах, значения pH которых 6,8 и 2,0, не обнаружило различий между одними и другими. Не было также отмечено разницы в общем кол-ве окислов. В состав окисной фазы входят  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  как основные компоненты, а также FeO, MnO, CaO и  $Cr_2O_3$ , их процентное соотношение оставалось практически постоянным при изменении pH 1—6,8, за исключением понижения процента  $SiO_2$  при pH 1.

А. Шаталов

**5И185. Дискуссия по статье Хойта, Кон «Разрушение металла при высокой температуре в атмосфере, содержащей окись углерода и водорода».** Evans T. E., Lewis H. «High temperature metal deterioration in atmospheres containing carbon monoxide and hydrogen»

by W. B. Hoyt and R. H. Caughey. Discussion. «Corrosion», 1960, 16, № 6, 142 (англ.).—РЖХим, 1960, № 14, 57466.

**5И186. Микробиология во вторичных системах добычи.** Wolfson L. L. Microbiology in secondary recovery systems. «Corrosion», 1960, 16, № 6, 132—134 (англ.).—Рассматривается коррозионное действие различных бактерий (Б) на металл. конструкции. Железные Б, попадая в трубопроводы, могут вызвать закупоривание последних, а также и фильтров. Создавая пленку гидрата окиси железа на стенках труб, эти Б тем самым создают под ней анаэробные условия, способствующие их дальнейшему росту. Опасность со стороны водорослей и грибов в основном угрожает системам открытого типа. Образцы на поверхности воды плотный слой, водоросли создают идеальные условия для существования в более глубоких слоях воды сульфатовосстанавливающих Б. Илообразующие Б встречаются на поверхностях стенок резервуаров, внутренней поверхности стенок труб, в фильтрах и т. д. Потребляя кислород, они при размножении осаждают плотную массу или на поверхности, создавая прекрасные анаэробные условия для сульфатовосстанавливающих Б. Другие Б, кроме вышеупомянутых, опасны только в кол-ве не менее 400 000 на мм. К коррозионным Б относятся также Б *Desulfovibrio*. Они являются анаэробными, но потребляют N и S из органич. соединений. Коррозионные Б встречаются обычно в источниках, болотах, реках, озерах, океанах и почве. Оптимальными условиями для их роста являются: pH 7, t-ра 23,89—37,78°. Могут появляться эти Б и при pH ниже 5,0 и выше 9,0. Это имеет место в пресной и соленой воде, содержащей 1—30% NaCl. Сульфатовосстанавливающие Б являются единственными, которые образуют  $H_2S$ , используя мол. водород. Они также могут образовывать  $H_2S$ , восстанавливая тиосульфаты, тетраионаты и сульфиты. Б, найденные во многих вторичных системах добычи, относятся к классу *Clostridium* анаэробных спорообразующих Б. Споры этих Б весьма жизнестойкие и их трудно уничтожать. Роль этих Б во вторичных системах добычи недостаточно ясна, хотя они и образуют  $H_2S$ . Сульфатовосстанавливающие Б могут вызвать электрохим. р-ции. Эти Б разрушают кабели, бетон и материалы на цементной основе, вызывая точечную коррозию или коррозию общего типа. В хорошо аэрируемых системах при осаждении на стенках окиси железа эта пленка является защитным слоем, предупреждающим контакт сульфатовосстанавливающих Б с кислородом.

В. Прутула

**5И187. Влияние влаги на адсорбцию карбоксильной кислоты сталью.** Schrader M. E., Kalinsky J. L. Effect of moisture on carboxylic acid adsorption to steel. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4726, 710 (англ.).—Методом меченых атомов показано, что адсорбция алкилированной сукциновой к-ты (замедлитель коррозии) из масляного р-ра поверхностью Fe возрастает в присутствии влаги независимо от кол-ва окислов Fe на этой поверхности.

А. Скудин

**5И188. Исследование адсорбции некоторых ионов на поверхности корродирующего металла.** Чен Н. Г. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1960, 98, 41—49.—Изучена адсорбция ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $Ca^{2+}$  из кипящих р-ров поверхностью корродирующей стали методом радиоактивных изотопов. Наибольшей адсорбционной способностью обладают замедлители коррозии  $Na_2PO_4$  и  $Na_2HPO_4$ , а наименьшей  $Na_2SO_4$ , проявляющий сильное агрессивное действие. Библ. 5 назв.

Из резюме автора

**5И189. Влияние механических напряжений на отрицательный разностный эффект.** Романов В. В. «Тр. Ин-та металлургии АН СССР», 1960, вып. 4, 243—249.—Изучение влияния механ. напряжений на отрицательный разностный эффект и потенциал Mg-сплавов МА-2, МА-3 и Al-сплавов В-95, Д-16 при анодной поля-



ризации их в 0,1 н. р-ре NaCl показало, что механические напряжения не влияют на отрицательный разностный эффект и потенциал аноднополяризуемого металла.

**Из резюме автора**  
**5И190.** Коррозия под напряжением сплавов никонель в воде при высоких температурах. Coriou, Grall, Le Gall, Vettier. Corrosion fissurante sous contrainte de l'inconel dans l'eau a haute température. «3 Colloque métallurg. corrosion (sèche et aqueuse). Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.) — Amsterdam», 1960, 161—168. Discuss., 168—169 (франц.; рез. англ.).—Исследование коррозии под напряжением 4 простых и стабилизированных Ti-сплавов никонель в автоклаве при  $350 \pm 5^\circ$  в воде, имевшей pH 6, показало, что после 3-месячной выдержки в автоклаве нагруженные образцы подверглись значительной межкристаллитной коррозии (МК) и растрескиванию вплоть до полного разрушения. Наряду с преобладающим межкристаллитным типом разрушения наблюдается также и внутрикристаллитное. Наиболее сильно протекает МК на стороне образца, в которой создаются растягивающие напряжения. Ненагруженные образцы подвергаются МК на небольшую глубину порядка нескольких микрон. В одном случае наблюдавшаяся МК имела несколько отличный вид от обычной — толщина границы зерна увеличивалась, причем в месте выхода границы на поверхность металла наблюдалась точечная коррозия. Такой тип разрушения предположительно связан с зарождением и ростом какой-то метастабильной фазы или с процессом, близким к межзеренному окислению.

**П. Стрекалов**  
**5И191.** Влияние термообработки на коррозионное растрескивание хромоникельмолибденовых сталей. Сидоркина Ю. С. «Хим. машиностроение», 1960, № 4, 17—20.—Установлено, что структурное состояние влияет на коррозионное растрескивание (КР) Cr-Ni-Mo-сталей. Для устранения КР напряженных узлов из Ст. ОХ23Н28МЗДЗТ и Ст. Х23Н28МЗДЗТ, применяемых в р-рах  $H_2SO_4$ , рекомендован отжиг при  $950^\circ$  с выдержкой 30 мин., 1 и 2 часа. Механич. свойства стали при данной термообработке остаются вполне удовлетворительными.

**Н. Попова**  
**5И192.** Влияние состава и термообработки аустенитных нержавеющей кислотостойких сталей на коррозионное растрескивание их под напряжением. Denhard E. E., Jr. Effect of composition and heat treatment on the stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 131—141 (англ.).—Разработана методика испытания образцов в виде круглых прутков с 4 кольцеобразными углублениями, из которых 2 погружены в кипящий р-р 42%-ного  $MgCl_2$ , а 2 находятся в паровой фазе. Напряжение налагается посредством растяжения. Наибольшей стойкостью обладал вортит и Ст. 310 и 314, затем Ст. 305, 309, 316, 347 и 327 L, наименьшей стойкостью обладали Ст. 304 и 304 L. Установлено для каждой марки стали миним. напряжение, ниже которого разрушения если и происходят, то только через очень большой срок. Повышение содержания Ni и Si в стали повышает стойкость, влияние остальных легирующих элементов, а также термообработки незначительно. Удаление полировкой наружных слоев металла после токарной обработки сильно снижает стойкость. Трещины появляются посередине зерен металла в местах изгибов и деформаций и в дефектных местах защитной окисной пленки. Механизм процесса — смешанный: механич. и электрохимический.

**Ю. Аронсон**  
**5И193.** Коррозия литейных магниевых сплавов под напряжением. Jager W. G. R. de Spanningscorrosie bij magnesiummetalegeringen. «Metalen», 1960, 15, № 12, 200—206 (голл.).—Изучалась скорость коррозии литейных Mg-сплавов в условиях различных растягивающих усилий и нагрузок в морской и тропич. атмосфере. Приводятся данные прочности этих сплавов в зависи-

мости от величины приложенного напряжения. Так, при нагрузке в  $7 \text{ кг/мм}^2$  разрыв Mg-штампа в морском воздухе наступает через 155 дней; при  $9 \text{ кг/мм}^2$  через 52 дня, а при  $13 \text{ кг/мм}^2$  разрыв наступает уже на 13 суток. Кроме этого показано, что если выйти за пределы растяжения на 0,2%, образец из-за межкристаллитной коррозии очень быстро выбывает из строя, в то время как при значении  $< 0,2\%$  испытуемый образец может длительное время оставаться устойчивым в любой атмосфере. Описываются результаты макро- и микроскопич. исследований Mg-сплавов в процессе коррозии. Библ. 9 назв.

**М. Голембик**  
**5И194.** Усталостная коррозия змеевиков перегревателей. Dobosiewicz Jerzy. Korozja zmęczenia wężownic przegrzewaczy. «Energetyka (Polska)», 1960, 14, № 5, 134—137 (польск.).—Исследовались причины коррозии труб змеевиков пароперегревателей, изготовленных из различных марок стали. Отмечается, что стали с содержанием Cr  $< 0,7\%$  мало стойки к пару и газам с высокой т-рой ( $500^\circ$ ). Стали с содержанием Cr в 1% и более покрываются при т-ре 500—530° тонкой окисной пленкой, хорошо защищающей металл при этих условиях от агрессивной среды. Процессы разрушения сопровождаются нарушением поверхностной окисной пленки. Образовавшиеся трещины постепенно углубляются и ведут к нарушению целостности трубок змеевиков. Чаще всего такие повреждения наступают в результате соприкосновения двух таких трещин, возникающих с обеих сторон стенки. Автор отмечает, что структура металла вблизи от места повреждения всегда характеризуется наличием сферического перлита, который уменьшает сопротивление металла.

**В. Кащеев**  
**5И195.** Электрохимическое исследование точечной коррозии нержавеющей сталей в кислых средах. Menasché Suzanne, Montuelle Jean. Etude électrochimique de la corrosion par piqûres des aciers inoxydables en milieu acide. «C. r. Acad. sci.», 1960, 251, № 2, 235—236 (франц.).—В разб. р-ре HCl потенциал Ст. 18-8 равен  $\sim 100 \text{ мВ}$ . Сталь подвергается равномерной коррозии. Добавка в р-р  $H_2O_2$  повышает потенциал почти до +3000 мВ. Сталь пассивируется. Со временем потенциал постепенно становится менее благородным и в интервале от +300 до +100 мВ возникает точечная коррозия. Появление ее совпадает с временным резким повышением потенциала. По снижению потенциала ниже +100 мВ коррозии не наблюдается. Ниже  $-100 \text{ мВ}$  также имеет место равномерная коррозия.

**Ю. Аронсон**  
**5И196.** Точечная коррозия танкеров. Determann H. Lochfraß in Tankschiffen. «Schiff und Hafen», 1960, 12, № 6, 472—476 (нем.).—Рассматриваются случаи точечной коррозии грузовых танков, причины ее возникновения и пути предотвращения.

**А. Розынский**  
**5И197.** О влиянии скорости охлаждения на стойкость нержавеющей швов против пожевой и общей коррозии. Акулов А. И., Спицын В. В. «Автомат. сварка», 1960, № 7, 43—48.—Установлено, что увеличение скорости охлаждения сварного шва при аргодуговой сварке путем принудительного охлаждения водой позволяет уменьшить развитие пожевой коррозии на сварных соединениях из Ст. Х18Н12М2Т, но практически не влияет на величину общей коррозии сварных соединений из Ст. Х18Н9Т. Библ. 6 назв.

**Из резюме авторов**  
**5И198.** Распад, хрупкость и межкристаллитная коррозия нержавеющей стали типа 18-8. Plateau J. Henry G., Crussard C. Précipités, fragilité et corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable 18-8. «3 Colloque métallurg. corrosion (sèche et aqueuse). Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.) — Amsterdam», 1960, 185—190. Discuss., 199 (франц.; рез. англ.).—Проведено наблюдение за формой и размерами карбидов Cr, выпадающих при отжиге нержавеющей Ст. 18-8 по границам

ения. Так, в морской воде (содержание  $\text{Cl}^-$  ионов  $10^{-2}$  м/м<sup>2</sup>) через 24 ч уже на поверхности образуются кристаллы коррозионной структуры, в то время как в дистиллированной воде в течение 100 ч не наблюдается коррозии. Так же в морской воде (содержание  $\text{Cl}^-$  ионов  $10^{-2}$  м/м<sup>2</sup>) через 24 ч уже на поверхности образуются кристаллы коррозионной структуры, в то время как в дистиллированной воде в течение 100 ч не наблюдается коррозии.

внутри зерен. Исследование проводилось путем изучения под электронным микроскопом поверхностей разрыва образцов и остатков от тонкой фольги после растворения металлов бромом. Исследовано влияние т-ры и продолжительности отжига. Исследованы также: изменение прочности на разрыв при т-ре —196°, межкристаллитная коррозия и межкристаллитная хрупкость. Установлено, что выделения по границам зерен вызывают хрупкость при низкой т-ре. Механизм распространения межкристаллитных трещин аналогичен пластич. разрыву. Карбиды Cr имеют до дендритную, то трапециевидную или треугольную форму.

Ю. Аронсон  
5И199. Исследование выделения карбида хрома, вызывающего межкристаллитную коррозию аустенитных нержавеющих сталей. Hatwell Henri. Etude sur la précipitation du carbure de chrome responsable de la corrosion intercrystalline dans les aciers inoxydables austénitiques. «3 Colloque métallurg. corrosion (sèche et aqueuse)». Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.).—Amsterdam, 1960, 137—144. Discuss., 145—146 (франц.; рез. англ.).—Установлено, что при сенсибилизирующем отжиге (5 час. при 750°) карбиды Cr выпадают в виде дендритов по границам зерен, близ которых, согласно известной теории, происходит некоторое обеднение сплава хромом. Также показано, что из междендритного пространства Cr удаляется почти полностью и именно это служит причиной межкристаллитной коррозии. Если подвергнуть металл до отжига наклепу (напр., прокатка с обжатием на 20%), то карбид Cr выпадает не только по границам зерен, но и по границам двойников и по линиям деформации внутри зерен. Выпадает он в виде тонкого порошка неопределенной формы, образующего иногда ленты размером  $0,5 \times 10^{-3}$  м и толщиной в 100 Å. В этом случае сталь не обнаруживает склонности к межкристаллитной коррозии при испытании в  $\text{HNO}_3$ .

Ю. Аронсон  
5И200. Межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов (с учетом их применения в химической промышленности и в атомной технике). Часть I. Металловедческое и коррозионнохимическое исследование. Nachtigall E. Interkristallines Verhalten der Aluminium-Werkstoffe. (Unter Berücksichtigung der Verwendung in der chemischen Industrie und in der Atomtechnik). I. Teil. Metallkundliche und korrosionschemische Untersuchungen. «Aluminium Ranshofen Mitt.», 1959, 6, Sonderheft. 3—39 (нем.).—Приведены кривые потери веса образцов AlR, 99,5 Al и AlRMg в 5 и 10%-ных р-рах HCl, 10% NaOH,  $\text{HNO}_3$  различной концентрации, показывают, что относительно более высокой стойкостью в указанных агрессивных средах обладает чистейший Al (в цел. р-ре наибольшей стойкостью обладал сплав AlRMg). Образцы указанных сплавов подвергались многодневному воздействию кипящей воды. Расположенные в порядке понижения скорости коррозии (K) исследованные материалы образуют следующий ряд: AlR — AlRMg 0,5 — Al 99,5 — AlMg 3 — AlMn — AlMgSi. Повышенная склонность к разрушению чистейшего Al по отношению к действию кипящих р-ров NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$  по сравнению с Al, содержащим примеси, обусловлена быстрым развитием межкристаллитной коррозии (МК) в первом случае, в то время как образцы из менее чистого Al в аналогичных условиях подвергались поверхностной K. При давл. 1,2 ат и 405° заметные признаки K в дистил. воде обнаружили AlR и AlRMg 0,5, образцы меньшей чистоты практически остались без видимых изменений. При 150° указанные сплавы полностью разрушаются, а при 180° отмечено глубокое превращение металла в гидроокис. Склонность Al-сплавов к МК при повышенных т-рах под воздействием кипящей воды понижалась по мере того, как уменьшалась степень их чистоты. Воздействие на чистейший Al и его сплав с Mg водяного пара при 150° аналогично действию кипящей при этой т-ре воды. В сравнении с дистил. водой проточная вода с

pH 7,2 приводила к более сильной МК. Добавка 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  сопровождалась прекращением МК, взамен которой развивалась поверхностная K. Стойкость чистейшего Al и сплава AlRMg 0,5 в р-рах 1% NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 150° такая же, как и в чистой воде;  $\text{NaNO}_3$  вызывает несколько более сильную МК; добавка солей Ni в кол-ве до 100 мг/л Ni оказывает тормозящее действие. Введение 0,5% силиката, хромата или бихромата приостанавливали МК AlR и его сплава с 0,5% Mg, но одновременно обнаружена заметная поверхностная K образцов. В качестве других способов предотвращения МК чистейшего Al в горячей воде при повышенных т-рах рассмотрены защитные покрытия и катодная защита. Образование защитной пленки анодированием оказалось непригодным для целей защиты, как и катодная защита с помощью протекторов. Влияние добавок к Al некоторых элементов (Zn и Sn в кол-ве 0,1%) не сказывается, небольшое замедление МК установлено при введении Bi, благоприятное воздействие отмечено при добавлении Fe, Si (3%), Ni, Be, Mo, W, Cr, Ti, Zr. Рассматривая механизм МК чистейшего Al при действии горячей дистил. воды и водн. р-ров при высокой т-ре, автор отмечает неустойчивость защитной окисной пленки на Al в этих условиях. Непосредственной причиной усиленной коррозии на границе зерен служат нарушения в кристаллич. решетке, благодаря которым граница становится анодной по отношению к остальной поверхности зерна. Развитие процесса МК в последующем связано с возникновением механич. напряжений и эффектом дифференциальной аэрации в зоне активного анодного процесса.

А. Шаталов  
5И201. Один из практических случаев коррозии. Erdős Elemér. Egy korróziós eset a gyakorlatból. «Gép», 1960, 12, № 7, 283 (венг.).—На складе одного завода была установлена коррозия Ni-провода фарфорового предохранителя. Как показало обследование, кварцевый песок, применяемый для заполнения каналов цилиндрич. предохранителя, из-за его небрежного хранения загрязнялся мочой. Последняя всегда содержит NaCl, который даже после прокаливания остается в песке, обуславливая тем самым образование продукта коррозии в виде  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98,82%) и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,15%).

Д. Пышпеки  
5И202. Коррозия сталей в атмосферных условиях. Бабаков А. А., Туфанов Д. Г. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1334—1340.—Установлены определенные закономерности скорости коррозии (СК) сталей в атмосферных условиях в зависимости от их хим. состава и структуры. Указывается на влияние легирующих элементов в сталях. Установлено, что СК углеродистых и низколегированных сталей в промышленной атмосфере в 3 раза больше, чем в сельской местности.

Из резюме авторов  
5И203. Загрязнение атмосферы как коррозионный фактор. Moliński Stanisław. Zanieczyszczenia atmosfery jako czynnik korozyjny. «Chemik», 1960, 13, № 6, 266—268 (польск.).—Анализ атмосферы, произведенный на основе английских и польских данных, показывает, что рассматривая применимость разных конструктивных материалов и защитных покрытий для условий большого города или индустриальной местности, особое внимание необходимо обращать на их стойкость по отношению к  $\text{SO}_2$  и разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как к наиболее сильным агрессивным факторам. Библ. 7 назв.

В. Левинсон  
5И204. О коррозионном поведении железо-углеродистых сплавов, содержащих до 4% C, в водных растворах. Speidel Peter, Wittmoser Adalbert. Zum Korrosionsverhalten von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bis 4% C in wässrigen Lösungen. «Giesserei. Techn. wiss. Beih.», 1960, № 29, 1607—1615 (нем.).—Исследовано коррозионное поведение Fe-C-сплавов с целью выяснения роли графита, основной металл. фазы и добавок Ni. В качестве коррозионных сред ис-

пользованы проточная вода, искусств. морская вода и 1%-ный р-р NaCl. Опыты проводились в условиях покоя и движения р-ров. Для создания особо жестких условий испытаний образцы подвергались воздействию внешнего наложенного постоянного тока. Состав испытывавшихся материалов: металлич. основа — ферритная, перлитная или ледебуритная, графит — пластинчатый, глобулярный, сетчатый. Часть образцов не содержала свободного графита. Общее содержание С 0,10—3,45%. Длительность испытаний до 1 года. Установлено, что в проточной воде коррозия (К) стальных и чугуновых образцов протекает по параболич. закону со скоростью, постепенно убывающей со временем, при этом не наблюдалось больших различий в величине коррозионных потерь образцов из различных материалов с ферритной и перлитной основой. В искусств. морской воде скорость К образцов из различных материалов заметно различалась. Наибольшую скорость К обнаружил Ст. 37 с 0,1% С, не содержащая свободного графита. В более жесткой коррозионной среде (р-ре 1%-ного NaCl) относительно более высокая стойкость чугунов была обусловлена образованием продуктов К, прочно сцепленных с металлом и содержащего графит. Ст. 37 и чугун с глобулярным графитом с небольшой добавкой Ni менее стойки по отношению к К при дифференциальной аэрации. Образование плотного защитного слоя продуктов К, содержащих графит, было установлено также в опытах с наложением внешнего тока преимущественно в случае образцов с перлитной основой с пластинчатым графитом. Ферритный чугун с глобулярным графитом, ковкий чугун и Ст. 37 в этих условиях не образуют такого прочного слоя, что приводит к понижению их стойкости. Этот вывод согласуется с результатами многолетних наблюдений поведения чугунных трубопроводов в проточной воде, а их более высокая стойкость по сравнению со стальными трубами обусловлена образованием прочного защитного слоя, который не возникает у материалов, не содержащих свободного графита.

**5И205.** Предотвращение коррозии в рассолах. Maringe A. La prévention des corrosions par les saumures. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 5, 185—195 (франц.). — Приведены примеры коррозии холодильной аппаратуры с р-ром  $\text{CaCl}_2$  в качестве незамерзающей жидкости. Указывается, что основными причинами коррозии таких устройств являются: 1) сильная аэрация р-ров, 2) сильная загрязненность р-ров, в том числе наличие в нем  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3) наличие сильных блуждающих токов.

**5И206.** Исследование коррозионной стойкости металлов в растворах серной и фосфорной кислот при высоких температурах. Томашов Н. Д., Шрейдер А. В., Титов В. А. «Хим. машиностроение», 1960, № 4, 20—24. — Установлено, что в качестве конструкционных материалов для работы в 3—10%-ных р-рах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 250—300° непригодны кислотоупорные сплавы на основе Fe, Ni и Cu; Mo и Zr разрушаются медленно. Отмечается возможность применения в качестве конструкционного и плакирующего металла в слабых р-рах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 250—300° Ta, Nb и их бинарных сплавов, а в слабых р-рах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — только Ta. Библ. 13 назв.

**5И207.** Коррозия при строительстве на предприятиях пищевой промышленности. Комаров Николай. Коррозия в строительстве на предприятия на хранительная промышленность. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 6, 19—21 (болг.). — В статье описывается действие водяных паров и ряда агрессивных жидкостей — уксусной и молочной к-т, органич. солей, ферментативных жидкостей и др., на строительные материалы.

**5И208.** Коррозионная стойкость сталей в условиях уксуснокислотного производства. Федоров Е. А., Воликова И. Г., Жданова А. В. «Гидролиз. и ле-

сохим. пром-сть», 1960, № 4, 16—19. — Установлено, что Ст. Х17Т, Х25Т и 1Х18Н9Т являются стойкими материалами для изготовления обесспиртовывающего, трехпускового выпарного и эфирокислотного аппаратов; в условиях же работы калаандрии чернокислотного аппарата и этерификатора стойким материалом является только Cu.

**5И209.** Коррозия сплавов кадмия с сурьмой в соляной и азотной кислотах. Боховкин И. М. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1418—1421. — Исследование коррозии сплавов системы Cd — Sb в 1 н. р-рах HCl и  $\text{HNO}_3$  при 40°, а также в 1 н. р-рах HCl и  $\text{HNO}_3$  с добавлением 1% фурфурола (Ф) показало, что Ф в ~2 раза снижает скорость коррозии (СК) сплавов в HCl (к-та) и несколько в меньшей степени влияет на СК их в  $\text{HNO}_3$  (ввиду большей окислительной способности  $\text{HNO}_3$ ). Резкое изменение кривой СК (при 50%-ном содержании в сплаве Cd и Sb) является границей коррозионной стойкости для этого сплава ввиду образования защитного барьера из соединений CdSb. Библ. 4 назв.

**5И210.** Влияние конденсирующегося фосфата на антикоррозионные свойства алюминиевого сплава. Morinaga Takuchi, Nakayama Masao, Zaita Shigeo, Kobayashi Masako. «Кайкиндзюку, Light Metals», 1960, 10, № 1, 10—15, 23 (японск.; реангл.). — Исследовалась коррозионная стойкость Al-сплава 1S (состав (в %): Fe 0,09, Cu 0,01, Si 0,16, Mg, Mn, Zn — следы, Al — остальное) в р-рах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии конденсирующихся фосфатов:  $(\text{NaPO}_3)_x$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Изучена возможность использования этих фосфатов для повышения коррозионной стойкости аппаратов из Al-сплавов, соприкасающихся с вином, коньяком и другими пищевыми продуктами.

**5И211.** Борьба с накипью и коррозией в паровых котлах. Mena Navarro E. La lucha contra las incrustaciones y la corrosion en las calderas de vapor. «Inform. conserv.», 1959, 7, № 71, 8—10 (исп.).

**5И212.** Коррозия в котельном цикле. Butler B. P. Corrosion in the boiler cycle. «Corros. Prevent. and Control», 1960, 7, № 7, Corros. Engr. 2, № 7, I—VIII (англ.). — Рассмотрены следующие вопросы, связанные с коррозией (К) промышленных котельных среднего и низкого давления: типовая схема промышленной котельной; защита от К сборных баков производственного конденсата (устранение разности т-р и конц-ий, деревянные баки, покрытые цинком и поверх него эпоксидной смолой, катодная защита Mg-анодами); К питательных трубопроводов и экономайзеров под действием недеаэрированной воды и их защита (деаэрация, сульфитирование, щелочение); защита от К котлов, паров и конденсаторов (деаэрация, удаление связанной и свободной  $\text{CO}_2$ , применение нейтрализующих и пленкообразующих аминов); загрязнение питательной воды; защита от «наружной» К и др.

**5И213.** Коррозия труб экранов паровых котлов. Dobosiewicz Jerzy. Korozja miedziowa rur ekranowych. «Energetyka» (Polska), 1960, 14, № 2, 34—36 (польск.). — Котлы высокого давления и особенно трубы в их экранах подвержены сильной местной и точечной коррозии, при этом на трубах образуется накипь. Последняя, согласно проведенным анализам, содержит помимо 50—67% окиси железа 2% — 5% CuO и 9—17% Si. Металлич. Si сильно ускоряет электрхим. коррозию Fe при контакте с ним. Анализ питающей воды показал наличие в ней 0,005—0,03 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$  и 0—0,47 мг/л  $\text{Fe}^{3+}$ . Соединения Fe и Si попадают в воду при коррозии соприкасающихся с ней деталей из Cu-сплавов или, может быть, заносятся в воду при очистке. Для устранения коррозии труб в указанных котлах следует принимать следующие меры: удалять  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ -ионы ионитами; связывать Si гексаметафосфатом, образующим с ней устойчивые соединения,



овлено, что  
ми матери-  
го, трехко-  
ратов; в ус-  
ого аппара-  
является  
ме авторов  
мой в соля-  
«Ж. прикл.  
ание корро-  
HCl и  $\text{HNO}_3$   
обавлением  
2 раза сни-  
HCl (к-та) и  
их в  $\text{HNO}_3$   
 $\text{HNO}_3$ ). Ре-  
держании в  
иной стой-  
защитного

оме автора  
осфата на  
плава. Мо-  
о, Zaita  
йкиндоку,  
онск.; ре-  
Al-спла-  
6, Mg, Mn,  
ОН в при-  
( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>  
а возмож-  
овышения  
Al-сплавов,  
ими пише-  
И. Галль  
в паровых  
las incrus-  
«Inform.

В. Р. Р. и Кон- (англ.) с корро- и низко- ольной- о конден- евые нной смо- ательных тем деде- ультрати- и ково- и сво- еленкооб- воды; за- А. Маме- **котлов** екране 2, 34-36 нно тру- и то ие- ниям, со- %  $\text{SiO}_2$  и электро- в питаю-  $\text{g/l Cu}^{2+}$  адают в- галей из- у при ее азаны и удалять осадка- метаста- ния.

не выпадающие из р-ра, уменьшать тепловой поток через трубы путем более правильного распределения его и, наконец, удалять осевшие на трубах соединения Си и Fe промывкой аммиаком, насыщенным  $O_2$ .

Ю. Аронсон

5И214. Некоторые результаты исследования коррозии воздухоподогревателей в среде дымовых газов. Дашкин Ю. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Энергетическое». 1960, № 4, 91—99

**СИ215.** Загрязнение и коррозия компрессоров и турбин газотурбинных агрегатов металлургических заводов. Pfenninger Hans. Verschmutzung und Korrosion der Strömungsmaschinen von Gasturbinenanlagen im Hüttenwerk. «Stahl und Eisen», 1960, 80, № 12, 798—801 (нем.; рез. англ., франц.).—Отмечается, что уменьшение сроков службы агрегатов может быть вызвано загрязнением лопаток компрессоров или турбин или их коррозионным разрушением при воздействии на них пыли, содержащейся в воздухе и коллоидного газа, а также при воздействии остатков жидкого топлива. Поэтому в большинстве случаев необходимо при наличии загрязнения воздуха пылью устройство фильтров для предварительной его очистки. В нагнетателях коллоидного газа имеется возможность загрязнения лопаточного аппарата. Опасности эрозии нет, так как газ предварительно очищается и твердых частиц не содержит. Загрязнение лопаточного аппарата снижает производительность установки. Коррозия зависит также от состава пыли и золь жидкого топлива. Уменьшить степень загрязнения и коррозии могут добавки к топливу.

А. КОЗЬМИНСКИЙ

5Н216. Причины коррозии, предотвращение и образование сажи при применении тяжелых и средне-тяжелых горючих масел. Schilling K. Ursache und Verhütung von Korrosionen und Russbildung bei der Verwendung von mittelschweren und schweren Heizölen. (Schweiz. Bl. Heiz. und Lüft., 1960, 27, № 2, 24—28 (нем.).—При сгорании тяжелых и средне-тяжелых горючих масел  $S + O_2$  образует  $SO_2$ . Незначительные частички золы способствуют катализич. превращению  $SO_2$  в  $SO_3$ . Большое кол-во водяных паров, находящихся в дымовых газах, при  $t$ -ре ниже  $160^\circ$  взаимодействуют с  $SO_3$  с образованием  $H_2SO_4$ . Из существующих различных методов уменьшения сернокислотной коррозии (В) наилучшим является вздувание нейтрализующих (к) в пламя, таких как  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgO \cdot CaCO_3$ ,  $MgO$ . При этом помимо хим. р-ции имеет место адсорбция  $SO_2$ . Наиболее распространено применение  $MgO$ .

Л. Борхи

5И217. К изучению действительной коррозионности масел. Град Н. М., Судаков Ю. Т. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1586—1590.—Проведенные определения действительных агрессивных свойств масла в атмосфере воздуха и  $O_2$  позволяют считать, что коррозию Pb в машинном масле СУ, содержащем 0,12% органич. к-т  $C_7$ — $C_9$ , по всей вероятности, идет по пути образования солей 2-валентного Pb. Отмечается, что защитное действие разных присадок по отношению к различным металлам неодинаково. Метод определения действительной агрессивности масел может быть использован для снятия концентрационных кривых антикоррозионных присадок.

Из резюме авторов

Из резюме авторов

**5П218.** Изучение коррозии стальных труб опытного выпарного аппарата в производстве сахара. Giesecke Hans, Hofmann Wilhelm, Emmerich Albert, Schneider Ferdinand. Korrosionsstudien an Stahlrohren eines Versuchsverdampfers der Zuckerindustrie. « *Werkstoffe und Korrosion*», 1960, 11, № 6, 337—347 (нем.; рез. англ., франц.).—Приводятся результаты исследования влияния на коррозионную стойкость труб жесткости жидкого сока, концентрации ионов Cl, содержания  $O_2$  и других факторов. Даются рекомендации для предотвращения коррозии. А. Козыминский

А. КОЗЬМИНСКИЙ

5Н219. Образование полимеров и коррозия газопровода Котхла-Ярве — Ленинград. Иванов Б. И., Зеленин Н. И., Шаронова Н. Ф., Козак Ю. А. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 106—112. — Установлено, что водн. конденсаты, попадающие в газопровод Котхла-Ярве — Ленинград, имеют кислую р-цию и для устранения коррозии газопровода и попадания в него бензина, присутствием которого объясняется образование твердой массы, необходимо производить осушку газа и снизить содержание в нем газового бензина до кол-в, не способных конденсироваться в газопроводе. При отсутствии жидкой фазы в газопроводе коррозия не наблюдается и твердая фаза не образуется. Из резюме авторов

Из резюме авторов

**5И220. Коррозия пластмассами и резиной.**—Corrosion by plastics. (Chem. Process. (Engl.)), 1960, 6, № 5, 32—33 (англ.).—Кратко излагается содержание изданного в США сообщения «Коррозионное действие пластмасс и резины», в котором отмечается, что пластмассы и резина, широко применяемые в настоящее время в качестве материала для силовых деталей, прокладок и уплотнений и для защиты от коррозии (К) различных металлических изделий, в определенных условиях — в особенности при повышенной т-ре — в результате разложения и выделения агрессивных в-в сами вызывают К контактирующих с ними metallic. деталей. Приведены примеры К технологич. оборудования в произ-вах пластмасс и резины, деталей и проводов электро- и радиоприемников и других изделий, изготовленных из конструкционной стали, Mg, Al, Zn, Cu и латуни под воздействием продуктов разложения фенопластов, поливинилхлорида, тефлона, политрифторхлорэтилена, полихлоропреновых каучуков и других пластмасс и эластомеров. Ю. Маркин

Ю. Маркин

51221. Коррозия цинка в растворах NaCl. Sedzimir Jerzy, Gmytryk Michalina. Коррозия в Zink in NaCl-Lösungen. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 7, 410—416 (нем.; рез. англ., франц.).—Проведено исследование скорости коррозии (СК) электролитич. Zn марки NOPN 82200, чистоты 99,99 30%. Опыты проводились в р-рах NaCl (х. ч.) в дважды перегнанной воде при  $25 \pm 1^\circ$ . Через р-р продувался воздух. Зависимость СК от продолжительности опыта выражалась ур-нием вида  $at^b = k$ , а СК  $dk/dt = At^{-b}$  ( $0 < b < 1$ ). С увеличением конц-ии NaCl СК возрастала непрерывно в противоречие некоторым старым работам, в которых наблюдалось прохождение ее через максимум. Из СК и потенциалов Zn была вычислена фактич. плотность тока микроэлементов и плотность тока выделения водорода, оказавшаяся величиной на несколько порядков меньше. Это подтверждает предположение авторов, что данный процесс идет преимущественно с кислородной, а не с водородной деполаризацией. Построив гипотетич. кривые поляризации микроэлементов, авторы объяснили на их основе наблюдавшиеся ими закономерности и противоречия в прежних работах. Ю. Аронов

Ю. АРОНСОН

51222. Действие жидкого цинка на железо. Обзор. II. Rutte w i t K. Der Angriff flüssigen Zinks auf Eisen. Eine Zusammenfassung. II. «Metall», 1960, 14, № 8, 769-775 (нем.).—Рассматривается влияние примесей в расплавленном Zn на его агрессивные свойства по отношению к железу и стали. Наибольшее влияние на свойства и характер получаемых покрытий оказывает Al; его действие различно в зависимости от содержания. Примеси Pb, Cd, Sb, Sn в Zn, как и небольшие количества Bi, Fe, Cu и As, определяют вязкость Zn-расплава и, следовательно, прочность спечения с подложкой. На растворение стали в Zn-расплаве оказывает также влияние наличие в нем примесей Si, C, N, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Mn, Cu, Ti, Mo, W, V, Cr, Ni, P и S. Библ. 68 назв. Соображения I см. РЖХим. 1960. № 6, 22725. В. Левинсон

В. Левитсов

5И223. Коррозия железа в расплавленных нитратах и хлоридах металлов I и II группы системы Д. И.

Менделеева, Кочергин В. П., Дружинина Е. П., Меньшенина Г. В., Асанова Э. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1580—1586.—Установлено понижение скорости коррозии (СК) Fe в следующих системах расплавов солей:  $\text{NaNO}_3$ — $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ — $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ — $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{NaCl}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ — $\text{NaCl}$ . Установлено повышение СК Fe в приведенных выше солевых расплавах по мере увеличения в них содержания хлоридов различных металлов. Таким образом  $\text{Cl}^-$ -ионы в процессе окисления Fe в расплавленных нитратах играют роль депассиваторов (активаторов). Обезвоживание нитратно-хлоридных расплавов в глубоком вакууме способствует понижению СК Fe в этих расплавах. Библ. 17 назв.

Из резюме авторов  
5И224. Коррозионные испытания варочных котлов Union Bag-Camp-Corporation. Harris H. B., Park L. H. Digester corrosion experience at Union Bag-Camp Paper Corporation. «Tappi», 1960, 43, № 5, A226—A228 (англ.).—В процессе исследования коррозии сульфатных варочных котлов, применяемых в бумажной промышленности, выявилось: 1. Наиболее пригодным материалом для изготовления их является спец. Ст. A285 A. S. T. M. (American Standard Testing Materials). 2. Наиконечней и нержавеющей Ст. 316 совершенно не действуют сульфатные р-ры, но во время варки они усиленно корродируют под действием паров. 3. Котлы, футерованные угловыми плитками, устойчивы в варочной жидкости в течение всего цикла варки, но в местах швов и креплений часто возникают повреждения, требующие постоянного контроля и немедленной ликвидации. М. Голомбик

5И225. Коррозионные повреждения судов не являются результатами дефектов стали. Becker Gerhard. Korrosionsschäden an Schiffen sind keine Stahlfehler. «Hansa», 1960, 97, № 25-26, 1226—1230 (нем.).—В результате рассмотрения коррозионных повреждений установлено, что главной причиной местной коррозии судов является наличие прокатной окалины на стали. Коррозия носит электрохим. характер и скорость ее не зависит от марки стали, а является функцией соотношения участков, покрытых окалиной и свободной от нее. Для предотвращения коррозии рекомендуется полное удаление окалины механич. или термич. путем. Значительные повреждения могут вызвать блуждающие токи при сварочных работах с постоянным током. А. Козьминский

5И226. Коррозионностойкие стали для судостроения и портовых сооружений. Determann H. Korrosionsbeständige Stähle für den Schiff-oder Hafenbau? «Hansa», 1960, 97, № 25-26, 1225 (нем.).—Указывается, что для подводных частей кораблей и конструкций портов, постоянно находящихся в воде, высоколегированные стали неприменимы из-за высокой стоимости и возможности возникновения местной коррозии. Низколегированные и нелегированные стали ведут себя одинаково. Для надводных конструкций судов и портов низколегированные стали имеют по сравнению с нелегированными значительные преимущества. А. Козьминский

5И227. Химические проблемы, возникающие при развитии ракетостроения. Roest van Limburg A. E. Chemische aspecten bij de ontwikkeling van raketten. «Chem. courant», 1960, 59, № 1879, 378—379, 381—382, 384—386 (гол.; рез. англ.).—Обсуждаются требования, предъявляемые к конструкционным материалам в ракетной технике, главным образом жаро- и коррозионностойким металлам и сплавам, керамике и пластмассам, применяемым в настоящее время для изготовления отдельных деталей ракет, которые могут обеспечить наиболее длительный срок службы их в условиях полета и преодоления наибольших пространств. С указанной целью особое внимание уделяется поведению различных видов пластмасс и их эрозии при вы-

соках т-рах, и показаны преимущества этих пластмасс перед другими конструктивными материалами, в частности перед графитом,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. в эксплуатационных условиях. Даны рекомендации для применения в газогенераторах, форсунках и камерах сгорания таких металлов и сплавов, как Ni, спец. стали и др., из неметаллов — силикон, графит и др., обладающие высокой жаростойкостью и способностью не подвергаться окислению. Библ. 10 назв. М. Голомбик

5И228. Применение нержавеющей сталей в химической промышленности. Bachmann Pierre. Stainless steels in the chemical industry. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 7, 199—203 (англ.; рез. нем., франц.).—Обзор. Библ. 13 назв. Н. П.

5И229. Аустенитные нержавеющие стали. McCornell J. H., Brady R. R. Austenitic stainless steels. «Chem. Engng», 1960, 67, № 14, 125—128 (англ.).—Обзор. Рассмотрено применение Cr-Ni-сталей в области низких т-р. Библ. 7 назв. Н. П.

5И230. Коррозия свинцовых пластин и труб в борьбе с ней. Оттаи Йосиакира. «Kogei daigaku Engng Mater.», 1960, 8, № 5, 43—47 (японск.).—Обзор. М. Гусев

5И231. Кадмий. Pelzel E. Cadmium. «Metall.», 1960, 14, № 6, 562—563 (нем.).—Рассматривается влияние легирующих добавок на скорость окисления Cd в жидком состоянии, сопротивление Cd деформациям, механич. свойства и сопротивляемость коррозии Cd-Pb-сплава в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HCl-к-тах. А. Козьминский

5И232. Титановые сплавы, применяемые в промышленности. Мураками Йотаро. «Nihon kindokushu takkai», J. Japan Inst. Metals, 1960, 24, № 4, A-105—A-108 (японск.).—Обзор. Библ. 14 назв. М. Гусев

5И233. О долговечности антикоррозионных покрытий стальных конструкций в агрессивных средах. Бобров В. Н. «Пром. стр-во», 1960, № 6, 49—51.—Рассмотрены вопросы, связанные с повышением долговечности защитных покрытий стальных строительных конструкций, эксплуатируемых в условиях агрессивных сред. Из резюме автора

5И234. Защита металлических материалов при складировании и транспортировке. II. Marković Tihomir. Zaštita metalnog materijala pri lagerovanju i transportu. II. «Ambalaža», 1959, 6, № 9-10, 189—192 (серб.-хорв.).—Обзор методов временной антикоррозионной защиты металлич. изделий. Библ. 36 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 19, 77750. В. Левинсон

5И235. Подготовка алюминия перед покрытием. Spencer Lester F. Cleaning and pre-treating aluminum surfaces. «Industr. Finish. (USA)», 1960, 36, № 8, 60—62, 66, 68, 70, 72 (англ.).—Приведены способы подготовки Al перед нанесением различных антикоррозионных покрытий, а также составы мастик, эмалей и лаков, применяемых при окончательной отделке поверхностей. Отмечается, что некоторые жиры при обезжиривании в парах р-рителя способствуют образованию HCl (к-та). При контакте Al с другими металлами, напр. Cu, возможно образование гальванич. пар и по этой причине рекомендуются изолирующие грунтовки. Против действия морской воды хорошо предохраняют грунтовки на основе фенольных или алкидных смол. В качестве пигментов используются хромат Zn или Sr, окислы Fe, Zn тетраоксисхроматный. При окончательной отделке используются лаки, эмали и олифы, приготовляемые на основе силиконов, фенолов, мочевины, карбамидов, стирола, нейлона, акрилатов, этилцеллюлозы, винилов и алкидов. Для повышения стойкости нитроцеллюлозных и ацетилцеллюлозных лаков применяют добавки фенольных, виниловых, алкидных и сульфамидных смол. Приводятся составы синтетич. эмалей, битумных мастик и области их применения. И. Галль

**51236.** Пескоструйная очистка металла от окали перед горячим цинкованием. Bablik H., Götzl F., Neill E. Sandstrahlen als Zunderentfernung vor dem Feuerverzinken. «Metall», 1960, 14, № 8, 776—777 (нем.).—Отмечается, что повышенная шероховатость поверхности после пескоструйной обработки приводит к увеличению расхода Zn и Fe за счет растворения выступающих участков Fe в Zn-ванне при методе горячего цинкования. Увеличивается образование гартцинка. При условии реализации последнего безвозвратная потеря Zn при пескоструйной обработке увеличивается расход его на 2%.

**51237.** Травление сплава циркалой-2 в смеси азотной и плавиковой кислот. DeCrescente M. A., Santoro P. F., Powell A. S., Gale R. H. The nitric-hydrofluoric acid pickling of Zircaloy-2. J. Electrochem. Soc., 1960, 107, № 7, 591—593 (англ.).—Исследована скорость травления сплава циркалой-2 (1,45% Sn, 0,133% Fe, 0,044% Ni, 0,08% Cr) в зависимости от т-ры, перемешивания р-ра и добавки HF к 40%-ной HNO<sub>3</sub>. Добавку изменяли в пределах 2,5—4,0% по объему, скорость вращения доводили до 3000 об/мин., температурный интервал составлял 15,6—37,8°. Установлено, что на процесс травления большое влияние оказывает т-ра р-ра. Показано, что энергия активации процесса не зависит от перемешивания р-ра.

**51238.** Коррозионная стойкость медно-никелево-хромовых покрытий на стали. Heiling H. M. Das Korrosionsverhalten von dekorativen Kupfer-Nickel-Chrom-Schichten auf Stahl. «Metall», 1960, 14, № 6, 540—561 (нем.).—Исследование скорости коррозии Cu-Ni-Cr и Ni-Cr-покрытий (II) показало, что стойкость зависит от метода испытаний. Приводится обзор важнейших работ последних лет по коррозии Cu-Ni-Cr и Ni-Cr-II.

**51239.** Мероприятия, предотвращающие коррозию стальных рам. Boon J. W. Maatregelen tegen het optreden van corrosie op stalen ramen. «Bedrijf en techn.», 1960, 15, № 360, 542—543, 550 (гол.).—С целью предотвращения стальных рам от коррозии описываются: 1) способы нанесения на них Zn-покрытий, получаемых различными методами; 2) способы окраски: первого грунтового слоя, содержащего замедляющий коррозию пигмент, и второго покрывного антикоррозионного слоя краски. Для более эффективного сцепления Zn-слоя с поверхностью рам рекомендуется предварительная обработка их пескоструем или травлением в р-рах к-т. Толщина Zn-слоя в 0,035, 0,050 до 0,70 мк с дополнительным покрытием краской обеспечивают охранный стальных рам в течение длительного срока их службы.

**51240.** Коррозионноустойчивая поверхность защиты стальных электротехнических деталей. Reinsch Hans H. Korrosionsfester Oberflächenschutz von Stahl elektrotechnische Teile. «Techn. und Betrieb», 1960, 12, № 5, 84—85 (нем.).—Описывается новый метод защиты поверхности стали методом термохромирования, названный инкромированием (И), цель которого состоит в повышении коррозионной устойчивости (КУ) поверхности стали. Защитный слой инкромированной поверхности стали достигает толщины до 150 м. Для целей И применяют сталь с незначительным содержанием С, так как с повышением содержания С Cr диффундирует в сталь на меньшую глубину. Для И применяют в-ва, содержащие Cr и способные при высоких т-рах давать соединения Cr в форме паров. Т-ра И ~1000°. КУ достигается при содержании Cr в поверхностной зоне >12%, при меньшем содержании Cr поверхность не обладает КУ. Инкромированная поверхность стали выдерживает длительное воздействие высокой т-ры до 800° и обладает КУ против к-т, напр. дымящей HNO<sub>3</sub>, против KOH, NaOH и других агрессивных сред.

**51241.** Нанесение покрытий из паровой фазы путем испарения в вакууме. Williams B. J. Vapour plating by vacuum evaporation. «Electroplat. and Metal Finish.», 1960, 13, № 7, 247—251 (англ.).—Общие сведения о применении метода в промышленных условиях. Результаты коррозионных испытаний после нанесения Cd-покрытий при различной подготовке поверхности.

**51242.** Горячее цинкование подводных конструкций. Eijnsbergen J. F. H. Thermisch verzinken van waterbouwkundige objecten. «Otar», 1960, 45, № 1.1—4 (гол.).—Обзор. Библ. 6 назв.

**51243.** Масла для паровых турбин сверх высокого давления французского флота. Blanchier M. Les huiles pour turbines à vapeur de la Marine nationale (huiles TVEP). «Navires, ports et chant.», 1960, 11, № 120, 356—361 (франц.).—Приводятся основные физ.-хим. свойства, которым должны удовлетворять масла, используемые в паровых турбинах сверх высокого давления. Отличительным свойством этих масел по сравнению с ранее применявшимися является их способность обеспечивать защиту металла от коррозии при соприкосновении с морской водой, а также стойкость смазывающей пленки к высокому давлению, которым подвергаются рабочие узлы турбины.

**51244.** Коррозионная защита с помощью цинка и ее выполнение. Straschill Max. Der Korrosionsschutz durch Zink und seine Ausführung. «Metall-Reinigung + Vorbehandlung.», 1960, 9, № 7, 111—114 (нем.).—Описываются различные методы нанесения Zn-покрытий и приводится сравнительная оценка этих методов.

**51245.** Применение плакированных сталей в химическом машиностроении. Подгаевский И. А. «Хим. машиностроение», 1960, № 4, 43—44.

**51246.** Защита от коррозии туннелей, изготовленных из стальных элементов. Seils Alexander. Der Korrosionsschutz von Durchlässen und Unterführungen aus Stahlfertigteilen. «Eisenbahningenieur», 1960, 11, № 7, 208—210 (нем.).—Рассматриваются требования при защите от коррозии Zn-покрытиями, наносимыми горячим способом, защите окраской и защите от блуждающих токов.

**51247.** Анодирование и фосфатирование. Fernandes Barges Forte João. Anodização e fosfatização. «Rev. brasil. quim.», 1960, 49, № 289, 43—49 (порт.).—Обзорная статья.

**51248.** Механизм коррозионной защиты при обработке специальным грунтом и фосфатированием. Rajagopalan K. S., Balakrishnan K. Mechanism of corrosion protection by wash primer treatment and phosphating. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 6, B220—B221 (англ.).—Для выяснения механизма действия защитных пленок использовался метод снятия поляризационных кривых в 0,001%-ном р-ре NaCl на свежезачищенной стали и сталях, покрытых различными пленками. Пленки, полученные нанесением разб. лака (1:4), практически не влияют на кинетику анодных и катодных процессов; более толстые пленки (разбавление лака 1:1) заметно тормозят скорость этих процессов. Отмечается особенно сильное торможение электродных процессов на стали, обработанной спец. грунтом, представляющим фосфатно-хроматновиниловую композицию, причем анодный и катодный процессы затрудняются в одинаковой степени. Были измерены также толщина пленок и их сопротивление. Обе эти величины не могут характеризовать защитные свойства пленок. Лаковая пленка (разбавление 1:3) и пленка спец. грунта имеют примерно одинаковую толщину и электрич. одинаковое сопротивление. Но ржавчина на первом образце появляется уже через 1 день, а на втором — через 2 месяца. Отсюда следует, что измерения сопротивления



и толщины не могут характеризовать защитные свойства пленок и сам механизм защиты. Электронным измерениями показали, что механизм защиты заключается в уменьшении эффективных площадей анодных и катодных участков.

И. Маршаков

**5И249. Исследование состава фосфатных пленок, образующихся в присутствии азотнокислых солей.** Хапп И. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1492—1494.—Установлено, что на скорость образования фосфатной пленки и на ее свойства оказывает сильное влияние род катиона азотнокислой соли и конц-ия последней в фосфатирующем р-ре. Фосфатная пленка, полученная в присутствии  $Zn(NO_3)_2$ , состоит преимущественно из средних фосфатов  $Zn$ ,  $Fe$  и  $Mn$ . С увеличением конц-ии  $Zn(NO_3)_2$  в р-ре содержание  $Zn_3(PO_4)_2$  в пленке повышается, а кол-во фосфатов  $Fe$  и особенно  $Mn$  понижается. Указывается, что азотнокислые соли, подвергающиеся гидролизу и катионы которых способны к образованию нерастворимых фосфатов, при применении в качестве добавок к р-ру для фосфатирования оказывают влияние не только на продолжительность образования и свойства фосфатной пленки, но и участвуют в формировании последней.

Из резюме автора

**5И250. Хромирование металлов для улучшения коррозионной защиты и прочности адгезии лаков.** Dettner Heinz W. Die Chromatierung von Metallen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftfestigkeit von Lacken. «Industrieblatt», 1960, 60, № 6, 355—358 (нем.).—Обзор способов хромирования  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Al$ ,  $Ag$ ,  $Mg$ ,  $Cu$ ,  $Sn$ .

А. Козьминский

**5И251. Химическое фрезерование.** Heggmann E. Chemische Metallabtragung. («Chemical Milling»). «Aluminium (BRD)», 1960, 36, № 8, 462—466 (нем.; рез. англ., франц.).—Обзор патентов по хим. фрезерованию  $Al$  и его сплавов. Описываются способы изготовления деталей различного сечения и различной конфигурации. Рекомендуется состав для нанесения изоляционного покрытия перед травлением: 100 ч. смеси — неопрен АС 9,6%, неопрен KNR 6,6%, хлоркаучук 4,5%, фенольный смола 7,1%, сажа 9,1%, фенил- $\alpha$ -нафтил-амин 0,4%, толуол 64,7 и 4 ч. смеси — окись магния 11,0%, свинцовый глет 14,0%, ускоритель 8,0%, толуол 67%. Приводятся составы травильных щел. и кислых р-ров. Описывается оборудование для автоматич. ведения процесса.

А. Козьминский

**5И252. Новые методы чернения металлов.** Ро Мори-тацу. Такэнака Хироси, «Korô дайри», Engng Mater., 1960, 8, № 4, 66—72 (японск.).—Кратко рассмотрены процессы чернения  $Al$  и его сплавов методом анодирования с использованием в качестве электролита р-ров  $H_2C_2O_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $HSO_3NH_2$ , фосфорной и борной к-т с добавлением к ним водорастворимых и нерастворимых в масле красителей, напр. антрахиновых, нитрозо-, моноазокрасителей. Рассмотрены кратко также процессы чернения нержавеющей стали различных марок с применением различных окислителей, в частности,  $NaClO$ ,  $NaClO_2$ ,  $NaClO_3$ ,  $NaClO_4$ .

М. Гусев

**5И253. Липкие шкурки и их характеристики.** Chatfield H. W. Tack rags and their performance. «Proc. Finish.», 1960, 13, № 7, 75—82 (англ.).—В качестве универсального способа для очистки поверхности в последнее время получили распространение липкие шкурки (tack rags). Эти липкие шкурки представляют собой хлопчатобумажную основу с пропиткой из спец. рецептур, обладающих высокой адгезией. При составлении рецептуры пропитки учитывают ее коррозионную активность и совместимость с покрытием (обычно неметаллическим). Коррозионную активность пропитки оценивают, делая водн. вытяжку и определяя в ней рН и общую кислотность. Что касается совместимости пропиток с неметаллич. покрытиями (при несовместимости покрытие может

изменить свой цвет, уменьшить прозрачность, адгезию к подложке и т. п.), то исследованиями установлено, что почти всегда можно к покрытию подобрать соответствующую пропитку, а покрытие из мочевиноформальдегидной смолы, напр., совместно с большинством пропиток.

А. Скудцки

**5И254. Применение полиэфирной смолы с целью защиты от коррозии.**—Fibreglass reinforced polyester resin was used successfully to replace metal alloy of rotary drum drier attacked by free HCl («Chem. Process. (Engl.)», 1960, 6, № 5, 26—27 (англ.).—Описан опыт замены секции сушителя, подвергающейся сильной коррозии (К) в процессе сушки ряда неорганич. материалов, смачиваемых HCl (к-та). К оборудования и загрязнение продукта обычно возникают в результате испарения свободной HCl и воды. Заменой металл. секции сушителя на стеклопластик (связующее полиэфирная смола «Hetron 72») удалось защитить поверхность от К.

И. Блохтина

**5И255. Разборные мешалки из пластмасс.** Рем-чужин Г. В. «Хим. машиностроение», 1960, № 4, 40—43.—Разработана конструкция разборной мешалки, вал и лопасти которой изготовлены из феолаита, стойкого в различных агрессивных средах. Отмечается, что мешалка может быть изготовлена из различных пластич. материалов, от свойств которых будет зависеть прочность ее деталей. Приводится проверочный расчет прочности вала разборной всасывающей мешалки при изготовлении ее из феолаита с сердечником из бронзы Бр. АЖМц 10-3-1,5.

Н. Попова

**5И256. Пек каменноугольной смолы и битумы как средство защиты от коррозии стальных мостов и строительных конструкций на железных дорогах ФРГ.** Seils Alexander. Steinkohlenteerpech und Bitumen als Korrosionsschutz auf stählernen Brücken und Ingenieurbauwerken der Deutschen Bundesbahn. «Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe», 1960, 11, № 7, 275—280 (нем.).—Покрытие черными материалами — битумами и каменноугольным пеком — является для ж.-д. конструкций основным методом защиты. Оно должно быть стойким не только против коррозии, но и против механич. воздействий. Приведены подробные данные о требованиях к подготовке поверхности, составу грунтовых и покровных покрытий, срокам сушки и способам нанесения. Покрытия наносятся по возможности на месте изготовления конструкций, а на месте установки производится лишь ремонт повреждений, имеющих место при транспорте и монтаже.

Ю. Аронов

**5И257. Небольшая установка для фильтрования электролитических растворов.**—Portable filter unit with a self priming pump will handle all plating solutions except chrome at temperatures to 160° F. «Chem. Process. (Engl.)», 1960, 6, № 7, 11 (англ.).—Описана установка периодич. действия для фильтрования электролитич. р-ров при т-рах до 71° за исключением р-ров, содержащих Cr. Установка состоит из небольшого центробежного насоса производительностью 450—900 л/час. Рабочее колесо насоса выполнено из неопрена, а ответственные детали — из пластмасс. Над насосом расположены фильтровальные элементы, состоящие из полистироловых рам, на которые натянут фильтрующий материал. Над фильтрующей установкой непосредственно находится сборник чистого р-ра, выполненный из стали и гуммированный внутри. Указано, что применение центробежного насоса, при помощи которого осуществляется саморегулирование кол-ва подаваемой на фильтр суспензии в зависимости от толщины слоя осадка, улучшает режим фильтрования.

В. Герцовский

**5И258. Коррозионная защита в сахарном производстве.** Kindischer W. Korrosionsschutz in der Zuckerindustrie. («Zucker», 1960, 13, № 12, 317—318 (нем.; рез. англ., франц.).—Сообщается об успешных испы-

сть, адгезия, установка, подбор, мочени, больши-

Скучдин с целью polyester alloy of Process. сан опыт сильной анич. ма дования л результате металлич. ошее по тить по

Блохина с. Жем 60, № 4, и мешал фаолита. Отмечает а различнх будет проверочнвающей сердечни. И. Попова

тумы как омов - и огах ФРГ, and Bitu-ken und hn. «Bi-1960, II, териализируется защиты, коррозии, ны под-поверхностнй, срочнх конструктнх ремонт спорте и Аронсон

рования lter unit ing solu-«Chem. Описана ания эле-лечением н неболь-пностью нено из пластмасс. элементы, ные натя-ей уста-чистого и внутри. оса, при рование ависимом филь-оповский произ- in der 18 (нем.; их испы-

таниях 2-компонентного лака на основе искусств. смолы, изготовляемого фирмой Schering AG (Берлин) для защиты аппаратов на сахарных э-дах ФРГ. Для исследования был взят лак с р-рителями и без них, а также с наполнителем кварцевым песком.

А. Козьминский  
5И259. Исследования новой коррозионнозащитной краски. Weiner Robert. Untersuchungen über neue metallhaltige Korrosionsschutzanstriche. «VDI-Nachr.», 1960, 14, № 16, 9 (нем.).—Новая коррозионнозащитная (КЗ) краска (К) содержит частички металла (М), полученные особым способом, имеющие шарообразную форму и определенный размер. Такая К электропроводна. Проведено сравнение КЗ действия К, содержащей М, с КЗ действием обычного лака, не содержащего М, и по сравнению с Zn- и Ni-галванич. покрытиями. Установлено, что К, содержащая М, не подвергается воздействию нагрева на воздухе до 220° в течение 480 час., а также воздуха, насыщенного влагой, с т-рой 50° в течение 336 час. и лишь при воздействии влажного воздуха с т-рой 75° после 120 час. наблюдаются незначительные изменения К. Никелированная жель в насыщ. водяном паре при 100° быстро ржавеет, для обычного лака первые следы ржавчины (Р) появляются после 5 час., а лак, содержащий М, после длительного воздействия в течение 24 час. начинает только пузыриться, при этом на подложке не наблюдается даже следов образования Р. Оцинкованная жель в данных условиях не обнаруживает склонности к образованию Р, а Zn-покрытия быстро ржавеют.

Л. Борхи  
5И260. Проблемы развития производства лакокрасочных покрытий для самолетов. Brockmann K. Zukünftige Flugzeuglackierung. «Aluminium (BRD)», 1960, 36, № 8, 450—453 (нем.).—Рассматриваются общие требования, предъявляемые современным авиационным ракетостроением к лакокрасочным покрытиям для защиты от коррозии Al- и Mg-сплавов, а также указываются основные направления развития покрытий, причем отмечается, что применяющиеся в настоящее время лакокрасочные материалы не удовлетворяют этим требованиям.

Ю. Маркин  
5И261. Хроматы аминов и эфиры хромовой кислоты как замедлители атмосферной коррозии. Гинцберг С. А., Шрейдер А. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1594—1599.—Установлена эффективность хроматов цикло- и дициклогексиламмония, применяемых в качестве замедлителей коррозии для особо важного в практике консервации случая защиты от атмосферной коррозии изделий, имеющих сопряженные детали из стали, латуни, Zn, Ni и Mg-сплавов. Установлена малая величина целевого эффекта в присутствии хромата циклогексиламмония, что указывает на высокую эффективность этого в-ва для борьбы с атмосферной коррозией металлоизделий.

Из резюме авторов  
5И262. Изучение торможения коррозии в паровой фазе. Часть I. Поведение м-динитробензола и β-нафтола при различной влажности (воздуха). Rajagopalan K. S., Ramaseshan G. Studies on vapour phase inhibition. Part I. Performance of m-dinitrobenzene and β-naphthol at different humidities. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, A19, № 6, 275—280 (англ.).—Исследовано защитное действие 2 указанных летучих замедлителей коррозии (ЛЗК) при воздействии паровой среды различной влажности, в присутствии и в отсутствие SO<sub>2</sub> и других загрязнений воздуха, на образцы из обычной стали, Cu, Zn и Al. Оба ЛЗК эффективно защищают сталь, не усиливая коррозии цветных металлов. Механизм действия этих ЛЗК различен. В связи с эффективностью данных ЛЗК, они должны получить более широкое применение в технике антикоррозионной упаковки металлоизделий, чем ЛЗК на нефтяной основе — нитрит дициклогек-

силаммония и карбонат циклогексиламмония. Библ. 23 назв.

А. Мамет  
5И263. Совместное действие ингибиторов на коррозию железа в кислотах. Анощенко И. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1319—1324.—Исследовалось совместное действие различных комбинаций неорганич. катионов, анионов, Br, J, уротропина и акрихина на скорость коррозии Fe в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl (к-та). Отмечается, что смесь KBr, уротропина, акрихина и SnCl<sub>4</sub> действует на оба электродных процесса, хотя больше тормозится катодный процесс. Защитное действие замедлителей коррозии усиливается с повышением т-ры. Указывается, что причиной высокого защитного эффекта является хим. адсорбция указанных замедлителей коррозии на поверхности Fe.

Н. Попова  
5И264. Изучение влияния ингибиторов коррозии на коррозионное растрескивание стали 1X18H9 в кипящем при 153° растворе MgCl<sub>2</sub>. Балеизин С. А., Подобаев Н. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1300—1311.—Изучено влияние замедлителей коррозии (ЗК) ПБ-5, ПБ-8, БА-12 и КJ на коррозионное растрескивание Ст. 1X18H9 в кипящем при 153° ненасыщ. р-ре MgCl<sub>2</sub> и рассмотрен механизм действия перечисленных ЗК на процесс коррозионного растрескивания (КР). Установлено, что изученные ЗК образуют на поверхности металла защитную пленку, покрывающую всю поверхность металла, при этом замедляется КР и облагораживается стационарное значение электродного потенциала.

Н. Попова  
5И265. Коррозия железа в кислотах в присутствии окислителей и ингибиторов. Анощенко И. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 6, 1421—1422.—Изучена роль Fe<sup>3+</sup> в процессах коррозии, а также влияние замедлителей коррозии (ЗК) (KBr, уротропин, акрихин и SnCl<sub>4</sub>) в присутствии Fe<sup>3+</sup> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl (к-та). Установлено, что Fe<sup>2+</sup> уменьшает скорость коррозии (СК) металла. Fe на ~30%. Ионы Fe<sup>3+</sup>, взятые в концентрации <2,0 мг-мол/л, снижают СК. Указывается, что Fe<sup>3+</sup> играет двойственную роль: одна часть ионов адсорбируется на поверхности металла. Fe, а другая является деполаризатором (восстанавливается до Fe<sup>2+</sup> за счет электронов, освобождающихся при окислении Fe). СК в присутствии ЗК равна 2,0 А/см<sup>2</sup> · 10<sup>-4</sup>.

Н. Попова  
5И266. О совместном действии сульфидов и органических соединений на кислотную коррозию и хрупкость железа. Иофа З. А., Томашова Г. Н. «Ж. физ. химии», 1960, 34, № 5, 1036—1043 (рез. англ.).—Исследование совместного влияния H<sub>2</sub>S и органич. соединений различных классов на скорость коррозии Fe в р-рах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показало, что органич. азотсодержащие основания и альдегиды (масляный, анантовый и др.), не являющиеся замедлителями коррозии (ЗК) Fe в р-рах чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в присутствии H<sub>2</sub>S становятся сильными ЗК и полностью устраняют стимулирующее его действие на коррозию Fe. Указывается, что эти ЗК предотвращают наводороживание и появление хрупкости Fe, вызываемое H<sub>2</sub>S. Рассмотрен механизм действия ЗК. Библ. 19 назв.

Из резюме авторов  
5И267. Хромат натрия, как замедлитель коррозии в этиленгликольном охлаждающем двигателе. Rowe Leonard C. Sodium chromate inhibitor in an ethylene glycol engine coolant. «Corrosion», 1960, 16, № 6, 93 (англ.).—Проверка в лабор. условиях стабильности 0,5%-ных р-ров хромата (pH 8,5) (I) и бихромата (pH 4,2) Na (II) в 50%-ном водн. р-ре этиленгликоля показала, что при доступе солнечного света уже через несколько часов I приобрел зеленый цвет, а в р-ре II появился зеленый осадок (результат каталитич. действия света на восстановление Cr<sup>6+</sup> до Cr<sup>3+</sup>, усиливающееся с повышением pH и повышением т-ры). При отсутствии доступа света I и II со-

хранили первоначальный цвет в течение нескольких недель; только через 4 месяца появились слабые признаки восстановления  $\text{Cr}^{6+}$ . При доступе света в этих р-рах немедленно возникала быстрая р-ция, упомянутая выше. Опыты на 4 автомобилях в течение 8 месяцев с одновременным вводом I в метанольный и этиленгликольный антифризы показали, что I без доступа света защищает металл от коррозии и не подвергается восстановлению. При наличии в антифризе посторонних примесей или других (помимо этиленгликоля) в-в необходима тщательная предварительная лабораторная проверка с учетом влияния всех факторов, имеющих место при эксплуатации двигателей.

**5И268.** Анализ пленкообразующих аминов. Coates K. B. Control test for filming amines. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 2, 46 (англ.; рез. нем., франц.).— Описана методика анализа конденсата на содержание в нем пленкообразующих аминов (замедлителей коррозии). В стеклянную трубку емк. 10 мл, покрытую изнутри силиконом со стеклянной пробкой, отбирают исследуемый конденсат и сливают его избыток до метки 5 мл. Добавляют 1 мл р-ра эозина (10 мг реактива в 100 мл ацетона; 10 мл этого р-ра добавляют к 90 мл тетрагидроэтана) и 0,1 мл буферного р-ра (5%-ный р-р лимонной к-ты нейтрализуют 0,1 н. NaOH до pH 3,5 и добавляют 1% тетрагидроэтана — против плесени), закрывают пробкой и энергично встряхивают 30 сек. Розовая окраска нижнего слоя после отстаивания указывает на наличие амина. Для колич. определения титруют пробу до обесцвечивания жидкости, добавляя из 10-мл бюретки по 0,1 мл р-ра, содержащего 33 мг/л диоктилсульфосукцината Na (в дистилляте). 2,2 мл этого р-ра соответствуют 40 мг/л октадециламина (стеариламина). А. Мамет

**5И269.** Новый продукт, защищающий от ржавления. — Nouveau produit antirouille mouillant et pénétrant. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 7, 282—283 (франц.).— Описан новый продукт RUSTOL (I), представляющий собой жидкую композицию на основе олифы с некоторыми сиккативами и смачивающими в-вами. Проникая в окисный слой через малейшие капилляры, трещины и пр., I после высыхания образует с ржавчиной защитное покрытие, непроницаемое для воздуха и влаги. Условия применения I сводятся к нанесению его на ржавую поверхность. После получения выдержки смоченная поверхность обрабатывается металлич. щетками или скребками с целью удаления легко отслаивающихся кусков ржавчины и остается на воздухе в течение 24—48 час. После этого повторно наносится равномерный слой I. Указывается, что при добавлении I в соответствующих пропорциях вместо обычных р-рителей в лакокрасочные покрытия I приобретает все их свойства, не изменяя цвета, блеска, эластичности и в то же время повышает их адгезию и продолжительность службы. И. Стрекалов

**5И270.** Методы экономии металла путем предотвращения его от коррозии. Seligman Adrian. Anticorrosion techniques conserve world metal supplies. «Chem. Process. (Austral.)», 1960, 13, № 5, 33—35 (англ.).— Описываются фирменные жидкие составы под шифрами А, В и Е. Жидкость А способна удалять продукты коррозии и нагара как с черных, так и с цветных металлов в течение нескольких минут благодаря хим. воздействию и исключительно низкому поверхностному натяжению, причем остающийся на металле после обработки тонкий «масляный» слой обеспечивает временную защиту от дальнейшей коррозии. Продукт В на основе смолы предназначен для временной защиты неокрашиваемых деталей и машин при их транспортировке и хранении, так как после высыхания образует эластичную электролитически устойчивую пленку. Жидкость Е, основной со-

ставной частью которой является смесь таннинов, образует с продуктами коррозии прочную нерастворимую пленку таннинов, эффективно защищающую металл от дальнейшей коррозии.

**5И271.** К обработке воды по способу «Гулдэгер-электролиз». Защита котлов и трубопроводов против накипеобразования и коррозии. Anders Heinz. Zur Wasseraufbereitung nach dem «Guldager-Elektrolyse»-System. Schutz von Kesseln und Rohrleitungen gegen Kesselstein und Korrosion. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 55, 11—12 (нем.).— Рассмотрена скорость коррозии стали под действием холодной и горячей воды с точки зрения бикарбонатно-углекислотного равновесия (возможность создания или разрушения защитной пленки  $\text{CaCO}_3$ ). Описана защита от накипеобразования и коррозии металла котлов, баков, трубопроводов и других элементов систем холодного и горячего водоснабжения методом Guldager-Elektrolyse (установка Al- или Fe-анодов). При этом  $\text{O}_2$  взаимодействует с анодами с образованием гидроокиси Al или Fe, хлопья которых оседают на дно сосуда, очищая воду от взвеси, а образующаяся  $\text{CO}_2$  стабилизирует воду. Пропускание электрич. тока вызывает осаждение на катодной поверхности (защищаемое оборудование)  $\text{CaCO}_3$ , выпадаемого на дно сосуда и удаляемого вместе с гидроокисями металлов продувкой в виде легкого шлама. Способ рекомендуется для применения в установках горячего водоснабжения, паровых котлов, конденсаторов и установок кондиционирования воздуха. А. Мамет

**5И272.** Скорость коррозии нефтеперегонного оборудования менее 0,13 мм/год достигается путем обработки воды хроматом. Hess William A. Refinery corrosion rates below 5mpy achieved by chromate water treatment. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 18, 20—21 (англ.).— Проведены сравнительные испытания антикоррозионной обработки фосфатами и хроматами воды, используемой для охлаждения нефтеперегонного катализатора, реформера, снабженного охлаждающей градирей и 13 конденсаторами и охладителями. Добавочная охлаждающая вода имела жесткость 7 мг-экв/л (в том числе 6 мг-экв/л  $\text{Ca}^{2+}$ ) и содержала  $\text{H}_2\text{S}$ . Подкисление охлаждающей воды  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вызвало коррозию оборудования, которую не удалось предотвратить добавками фосфатов; замена последних хроматами (15—20 мг/л) при поддержании pH ~6,5—7,0 снизила скорость коррозии до величин <0,1 мм/год. Для предотвращения биологич. обрастания вместо хлорирования успешно применяется добавка нафтената Cu или смеси хлорфенолятов Na. А. Мамет

**5И273.** Защита латунных труб от обесцинкования. Кипитова-Попова Людмила. Защита на мезингови трубы от обесцинкования. «Электроэнергия», 1960, 11, № 3, 30—31 (болг.).— Описывается анодная защита латунных конденсационных труб от обесцинкования, осуществляемая длительное время на ТЭЦ с помощью Zn-протектора. Я. Сатуновский

**5И274.** Магнелиевые сплавы для протекторов. Гвоздев С. Г., Ильченко Г. И., Степанова Т. В. «Судостроение», 1960, № 7, 41—45.— Отмечается, что для повышения к. п. д. протекторов из Mg-сплава марки МЛ4 следует применять протекторы с наименьшим содержанием примесей, особенно Fe, Ni, Cu и Si (соответственно <0,005; 0,003; 0,01; 0,01%). К. п. д. сплава МЛ4 на основе Mg высокой чистоты и сплава МЛ2 равен 62%, а на основе Mg обычной чистоты 38%. Для изготовления протекторов рекомендуются также сплавы системы Mg—Al—Zn, содержащие 3 и 9% Al и ~5% Zn. К. п. д. таких сплавов примерно на 12% выше к. п. д. стандартного сплава МЛ4. Из резюме авторов

**5И275.** Борьба с коррозией нефтетанкеров. Seo Masao, Takeshima Shinichi. Corrosion prevention in oil tankers. «Corros. Prevent. and Control»,

1960, 7, тата ре нефтегаз ную за тетани ше чем Al, Cd, K3 дае оказаи худоте обесче опорож сплавов на повидимый отсека, казали пленки поверхи также вающ: эффект 5И272 земной chemis № 6, 6и водов л лась и неретн Трубы В этой коммун ция на тии тр полнос в ряде 2 вида Так ка с разл колебл было р нитеж лемой для на плотно рали. против аноды рез ка на про ре нес шие с 5И273 ниями служб tons door e mium 637—6 тания крытия ния п по ме (CASS алью услови но, чт личн IV СС при и тия. крыт Ni пе внях



1960, 7, № 7, 32—40, 44 (англ.).—Приводятся результаты работ по исследованию скорости коррозии (K) нефтетанкеров, их катодной защите (KЗ) и применению замедлителей K. Натурные испытания на K нефтетанкеров показали, что K в воздушной фазе больше, чем ожидалась. Испытания сплавов Zn с In, Sn, Al, Cd, Hg показали, что наилучший результат при KЗ дает первый сплав. Zn-аноды из новых сплавов оказались более экономичными, чем Mg-аноды. Расходуется они также медленнее, чем Mg. Однако Mg обеспечивает лучшую защиту танков во время их опорожнения. Проверялась также работа новых Al-сплавов для анодов при KЗ. Создание электроосадка на поверхности отсека не только уменьшает необходимый защитный ток KЗ, но также предупреждает K отсека, когда он остается опорожненным. Как показали другие спец. испытания, создание нефтяной пленки на металле уменьшает до 5% K оголенной поверхности стали в морской воде. Электроосадок также ускорял поляризацию стали. Применение плавающих водорастворимых замедлителей K давало 93% эффективности.

В. Притула

5И276. Защита химических трубопроводов от подземной коррозии. Day G. S. Corrosion control on a chemical lifeline. «Canad. Oil and Gas Inds», 1960, 13, № 6, 60—62 (англ.).—Описана защита хим. трубопроводов из углеродистой стали, по которым осуществлялась подача газа, состоящего из смеси водорода, инертных газов, легкого и тяжелого углеводорода. Трубы проложены в траншее на глубине 2—3 м. В этой же траншее уложены и другие подземные коммуникации. После некоторого периода эксплуатации на трубах стали появляться свищи. При вскрытии трубопровода было установлено, что его обертка полностью нарушена, а толщина стенок уменьшилась в ряде мест на 50%. Анализ показал, что имели место 2 вида коррозии: химическая и электрохимическая. Так как трасса трубопровода протекает по участкам с различными грунтами, уд. сопротивление которых колеблется в пределах 1300—11 000 ом·см, поэтому было решено применить изолированные стыки дополнительно к защите катодной поляризацией, осуществляемой Mg-протекторами. Измерения показали, что для надежной защиты достаточно иметь линейную плотность тока порядка 200 ма на каждый км магистрали. На участках, где грунт обладает высоким сопротивлением, были применены спец. удлиненные аноды весом ~10 кг. Протекторы устанавливались через каждые 40 м. Помимо измерений потенциалов было проведено определение скорости коррозии по потере веса. Для этого к трубе были прикреплены небольшие стальные образцы.

М. Тарнижевский

5И277. Соотношения между ускоренными испытаниями, испытаниями на открытом воздухе и сроком службы деталей, покрытых блестящим хромом. Saltonstall R. B., Millage D. R. Correlation of outdoor exposure, service and accelerated tests on chromium plated bright work. «Plating», 1960, 47, № 6, 637—644 (англ.).—Проводились коррозионные испытания Fe- и Zn-деталей с защитнодекоративными покрытиями; испытания включали: ускоренные испытания по методу Corrodokote (I), ускоренные испытания по методу Copper Accelerated Acetic Acid Salt Test (CASS) (II), статич. выдержку образцов в индустриальной атмосфере (III) и испытания в реальных условиях эксплуатации на автомобилях (IV). Показано, что не всегда существует соответствие между различными методами испытаний. При испытаниях I и IV Cu-Ni-Cr-покрытия оказались более стойкими, а при испытаниях II менее стойкими, чем Ni-Cr-покрытия. Ускоренные методы показали преимущества покрытия 80% полублестящего Ni + 20% блестящего Ni перед блестящим Ni, а в эксплуатационных условиях коррозионная стойкость (KC) этих покрытий

была одинакова. Испытания I, II и III показали, что KC покрытий увеличивается с увеличением толщины слоя Cr-покрытия, а в эксплуатационных условиях KC уменьшается при увеличении толщины Cr-слоя. Авторы считают причиной этого несоответствия то, что в очень жестких коррозионных условиях скорость коррозии Ni очень велика и KC всего покрытия определяется в основном, KC Cr-слоя.

А. Скундин

5И278. Коррозионные измерения на магистральных и распределительных газовых сетях. McArm J. M. Testing new mains, services, pipe coatings and corrosion controls. «Gas Age», 1960, 125, № 11, 27—29 (англ.).—При коррозионных измерениях газовых магистралей наиболее часто применяют метод 4 электродов (зондов), который дает среднее значение измеряемой величины для расстояния между электродами. Для защиты распределительных газовых сетей в городах, где в почве заложено большое кол-во других металлических, подземных коммуникаций, предпочтительнее применять защиту протекторами, так как катодные станции могут оказать вредное влияние на соседние металлы, подземные сооружения. Однако протекторы в ряде случаев не обеспечат эффективной защиты, если не провести некоторые другие мероприятия: трубы с изолирующими покрытиями должны быть отсоединены от неизолированных, не должны допускаться соединения трубопроводов, выполненных из разных металлов. Отсутствие этих контактов должно периодически проверяться спец. приборами. Для определения эффективности работы защитных устройств катодной поляризацией необходимо проводить измерения разности потенциалов между трубой и грунтом. Для этих измерений необходимо применять высокоомные вольтметры. Наибольшее распространение получили вольтметры электронной системы. При измерении токов анодов подключение в цепь амперметра может вызвать существенную погрешность, если грунт имеет малое сопротивление. В грунтах с большим объемным сопротивлением этой погрешностью можно пренебрегать.

М. Тарнижевский

5И279. Рентгенографическое исследование кавитационной эрозии металлов. Большуткин Д. Н., Гавранек В. В., Фукс М. Я. «Физика металлов и металловедение», 1960, 9, № 5, 722—725.—Исследование кавитационной эрозии Ст. 1X13, Cu и монокристаллов Al проводили на магнитоstrictionном вибраторе при частоте 7,5 кГц и амплитуде 0,065 мм в отстоявшейся водопроводной воде. Установлено, что размер блоков мозаичной структуры уменьшается на начальных стадиях испытания вдвое, после чего стабилизируется. Указано, что разрушение металлов при установившейся кавитационной эрозии происходит аналогично схеме ударного хрупкого разрушения. Проведено также изучение фазовых изменений, происходящих в процессе кавитационных испытаний в закаленной Ст. У7. Установлено, что с увеличением длительности кавитационного испытания, микротвердость поверхностного слоя, а также ширина линий рентгенограмм уменьшаются, что свидетельствует о происходящем отпуске закаленной стали.

Н. Попова

5И280. Коррозионные испытания материалов для труб парогенераторов на атомных электростанциях. White D. E., Johnson E. G. Stress corrosion screening tests of materials for steam generator tubing in nuclear power plants. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 92—96. Discuss., 96 (англ.).—Исследовано коррозионное растрескивание аустенитных сталей, сплавов и чистых металлов. Ni и Ti в жидкой и паровой средах р-ра состава: фосфаты 0,025—0,035%, хлориды 0,05—0,055%, кислород 0,0007—0,0009% при pH 10,6—11,2 в автоклаве с т-рой 260°. Время испытаний с периодич. поворачиванием автоклава на 180° составляло 24 часа. Установлено, что инконель (78% Ni), монель (70% Ni), чистые Ni и Ti совершенно не имеют трещин, но поверх-

ность образцов покрыта тонкой тусклой пленкой окислов. Это позволяет рекомендовать их для дальнейших исследований.

**5И281.** Оценка коррозии в заводских паропроводах. Часть I. Pauschenwein Eric G. On-stream corrosion inspection in plant piping. Part I. «Internat. Oilman», 1960, 14, № 4, 120 (англ.).—Рассматривается опыт применения  $\gamma$ -лучей (радиоактивного изотопа Ir) для оценки коррозионного состояния трубопроводов на нефтеперегонном з-де. На фотопленке получается изображение трубы: стенки трубы в виде белых полос, середина трубы темно-серого цвета, а остальное поле черное. Кронциркулем измеряется ширина светлых полос (толщина стенки) с точностью  $\pm 0,24$  см и по этой величине судят о коррозионном состоянии трубы.

И. Маршаков

**5И282.** Метод оценки антикоррозионных свойств гальванических покрытий. Jedliński Zbigniew, Hippe Zdzisław, Kokot Irena. Metoda oceny własności przeciwkorozyjnych powłok antygalanicznych. «Przem. chem.», 1960, 39, № 7, 443—446 (польск.; реф. русск., англ.).—Разработан метод оценки антикоррозионных свойств изоляционных покрытий путем измерения электрич. сопротивления пленок толщиной 30 м после пребывания их в продолжение 120 час. в морской воде. Измерение производилось при помощи спец. конструированного измерительного электрода при напряжении тока в 220 в. Установлено, что лаки обладают хорошими защитными свойствами и предохраняют сталь от электрохим. коррозии в морских эксплуатационных условиях в течение целого года.

Из резюме авторов

**5И283.** Оценка коррозионной стойкости сталей, применяющихся на железнодорожном транспорте. Becker Gerhard. Korrosionsbewertung von Stählen im Fahrzeugbau. «Klempig-Fachber.», 1960, 68, № 7, 237—243 (нем.).—Отмечается, что натурные коррозионные испытания конструктивных металлов, применяющихся на ж.-д. транспорте, не могут характеризовать в практич. условиях степени их пригодности. Приведенные данные относительно коррозионных потерь некоторых сортов сталей основаны на результатах обследования отдельных элементов конструкции эксплуатирующихся товарных большегрузных вагонов в течение нескольких лет, использованных для перевозки кокса, битуминозного угля, руды и извести. В качестве основы для оценки коррозионной стойкости различных материалов служила Ст. 37 (0,14% С, 0,48% Mn, 0,053% P, 0,042% S). Кроме того, применялась Ст. 37 с добавкой меди (0,28%), Ст. 52, содержащая Si наряду с Сu, и коррозионностойкая Ст. COR-TEN состава (в %): С 0,08; Si 0,68; P 0,144; S 0,021; Cu 0,39; Cr 1,01; Ni 0,51. В сравнении с нелегированной сталью Si-сталь обнаружила несколько лучшую коррозионную стойкость. В отдельных случаях продолжительность службы медистой стали вдвое больше, чем обычной. Ст. 52 с добавкой Si обладает несколько лучшей стойкостью. Наиболее высокая стойкость установлена для Ст. COR-TEN. Отмечено большое влияние рационального выбора конструкции на продолжительность службы ж.-д. вагонов с учетом различной величины глубинного показателя скорости коррозии у различных марок стали.

А. Шаталов

**5И284.** Экспрессные методы оценки коррозионных поражений. Часть I. Freedman A. J., Dravnieks A., Ostrofsky V. Corrosion measurement short course. Part I. Inspecting corrosion damage. «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 5, 180—184 (англ.).—Указывается, что интенсивность коррозии может быть определена путем измерения толщины изделия и глубины коррозионных поражений посредством микрометров различных типов, спец. шпунгов или стрелочных индикаторов, а для труб могут быть применены электрич. толщиномеры. Внутренняя поверхность труб диам.  $> 3$  мм может

быть осмотрена с помощью телескопич. приспособления. Труба может быть при этом изогнута на угол до  $140^\circ$ . При измерении толщины изделий с помощью ультразвукового метода, основанного на отражении от поверхности изделия, используются частоты 0,2—25 МГц. Указанная установка неприменима в случае наличия вибрации и при  $t_{ре} > 130^\circ$ . Резонансная частота является функцией размеров и упругости изделия. При измерениях, проводимых методом резонанса, в трубе возбуждаются с помощью ультразвука колебания и фиксируется резонансная частота. Миним. толщина труб, которая может быть измерена указанным методом, 3 мм, точность измерений 2%. Толщина изделия и дефекты в нем могут быть определены также с помощью рентгеновских лучей и  $\gamma$ -излучения. С помощью 1 мк радия и Г.—М.-счетчика стальное изделие толщиной 2 мм может быть измерено с точностью до 5%.

В. Герасимов

**5И285.** Ускоренный метод определения склонности нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии. Гурвич Л. Я., Хвощевская К. А. В сб. «Межкристаллит. коррозия и коррозия металлов в напряж. состоянии». М., Машгиз, 1960, 162—177.—Предложен ускоренный метод испытания нержавеющей сталей на выявление склонности к межкристаллитной коррозии в р-ре, содержащем 20%  $HNO_3$  + 1% NaF при  $\sim 20^\circ$ .

Из резюме авторов

**5И286.** Испытательная коррозионная морская станция «Ирсид». Принципиальные результаты, полученные в Биаррице. Nache A. La station d'essais de corrosion a la mer de l'Irsid principaux résultats obtenus a Biarritz. «3 Colloque métallurg. corrosion (sèche et aqueuse)». Saclay, 1959. Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)—Amsterdam, 1960, 201—203. Discuss., 203—204 (франц.; реф. англ.).—Приводятся данные, послужившие основанием для выбора Биаррица в качестве места для сооружения коррозионной морской испытательной станции «Ирсид». Приводятся характеристики морской воды по  $t_{ре}$ , pH, растворенному  $O_2$ . Кратко излагаются результаты проведенных испытаний о влиянии последнего на скорость коррозии в морской воде. Натурные испытания включали исследования микроклимата, сравнение агрессивности условий на различных станциях, исследование действия катодной защиты.

В. Прутула

**5И287.** Коррозионное растрескивание металлов. Романов В. В. М., Машгиз, 1960, 179 стр., илл., 6 р. 50 к.

**5И288.** Защита магистральных трубопроводов от подземной коррозии. Глазков В. И., Дорошенко П. Г., Котик В. Г. М., Гостоптехиздат, 1960, 246 стр., илл., 9 р.

**5И289.** Усовершенствование процесса торможения коррозии металлов. Chatfield Herbert Walter. Improvements in or relating to inhibiting corrosion in metals. [A. Boake Roberts and Co. Ltd.] Англ. пат. 832064, 6.04.60.—Патентуется коррозионнозащитная краска (в качестве грунта или покрытия), содержащая растительное или животное масло с эпоксидными грунтами. Указанное в-во получается путем термич. обработки упомянутого ненасыщ. масла (олеиновое, линолевое и др.). Защитное покрытие может осуществляться готовым составом или путем осуществления процесса эпоксидизации масла непосредственно на поверхности металла.

А. Мамет

См. также раздел Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия и рефераты: Окисление № 5Б608; металлов 5Б609, 5Б616. Анодная пассивация № 5Б745. Роль поляризационных исследований в коррозии 5Б746. Пассивация № 5Б747. Механизм коррозии Fe 5Б748. О корродирующих электродах с покровными слоями 5Б749. Мотозлектрический потенциал 5Б751. Подготовка воды

5И332. Гальванические покрытия 5К159—5К192, 5К214—5К221. Коррозия кирпича 5К254. Керамические покрытия 5К326. Смазки 5М241, 5М330; 5М336, 5М337. Пластмассы 5П13, 5П15, 5П44, 5П45—5П48, 5П68, 5П73—5П74

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор М. И. Лапшин

5И290. Объективные методы анализа качества воды. (Предварит. сообщение). Шалашова Е. С., Кротова Б. И. «Водоснабж. и сан. техн.», 1960, № 8, 18—22.—Освещен опыт использования оптич. приборов для контроля работы сооружений на Сталинской водопроводной станции. Определение мутности и цветности проводилось с помощью фотоэлектрич. микроколориметра-нефелометра ФЭК-Н-57. Правильным подбором светофильтров можно устранить мешающее влияние мутности на определение цветности и обратно. Исследование эталонных р-ров мутности с помощью автоматич. спектрофотометра СФ-2М показало, что в пределах мутности 0,5—6 мг/л оптич. плотность каждого из них остается практически постоянной при измерении в любом участке видимого спектра, в то время как изменение цветности р-ра меняет его оптич. плотность только при измерении в коротковолновой области. Поэтому цветность мутных вод определялась на ФЭК-Н-57 при  $\lambda$  360 м $\mu$  (светофильтр № 1), а мутность (при цветности до 200°) при  $\lambda$  600—750 м $\mu$  (светофильтр № 8). Определение мутности  $\leq 1$  мг/л на ФЭК-Н-57 недостаточно точно даже при длине кюветы 50 мм. В этих случаях применялся автоматич. мутномер АМС АКХ с кюветой до 500 мм. ФЭК-Н-57 применялся также для ряда хим. определений: остаточный  $\text{Cl}_2$  с о-толидином (светофильтр № 3),  $\text{Fe}^{3+}$  с  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (тот же светофильтр), остаточный  $\text{Al}^{3+}$  с гематоксилином (светофильтр № 2),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_2$ . Для компенсации цветности воды в контрольную кювету помещалась проба со всеми реактивами, кроме основного. Н. Ваксберг

5И291. Новый эталон для определения мутности воды. Petrović Slobodan, Janković Stewan, Milojević Miloje. Nouvel étalon pour la détermination de la turbidité de l'eau. «Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux», 1960, № 114—115, 204—208 (франц.).—Для приготовления эталонов предложена стойкая водно-спиртовая эмульсия диоктилфталата (I). Исходная эмульсия содержит 300 мг I в 1 л 20%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Для получения эталонов разбавляют исходную эмульсию 20%-ным  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Мутности эталонов измеряют соответствующими приборами и выражают в мг/л I, установив соотношение этой единицы с общепринятыми. Эталонные эмульсии становятся стабильными через 1 месяц после их приготовления. В дальнейшем они стабильны в течение 5—6 месяцев с колебаниями оптич. плотности в пределах  $\pm 5\%$  (суспензия из  $\text{SiO}_2$  стабильна в течение 1 месяца). Н. Ваксберг

5И292. К вопросу о хроматографическом определении газов, растворенных в воде и паре. Massart R., Missa L. A propos de la détermination des gaz dissous dans les eaux et vapeurs par chromatographie en phase gazeuse. «Bull. trim. CEBEDEAU», 1960, № 47, 43—49 (франц.).—Описан и проверен способ применения газовой хроматографии к определению конц-ии  $\text{H}_2$  в воде котельных установок высокого давления. В пробу воды (500 мл) (плотно закрытую мягкой резиновой пробкой) вводят шприцем 10 мл какого-либо инертного газа (напр., аргона). После длительного (до 2 час.) взбалтывания газольный пузырек, содержащий  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , переносят шприцем в хроматограф и по высоте пика определяют кол-во  $\text{H}_2$ , перешедшего в газовую фазу.

Применяя к условиям опыта (т-ра, давление, объем пузырька и воды) закон Генри, рассчитывают первоначальную конц-ию  $\text{H}_2$  в пробе. Опыты, проведенные на водн. р-рах  $\text{H}_2$  известной конц-ии, показали, что при малых конц-иях  $\text{H}_2$  (порядка десятков мм $^3$ ) закон Генри неприменим. Н. Ваксберг

5И293. Органические растворители и моторные топлива в воде. Kempf Theo. Über organische Lösungsmittel und Treibstoffe im Wasser. «Gesundh.-Ingr», 1960, 81, № 6, 169—172 (нем.).—Разработан метод определения в воде органич. р-рителей и моторных топлив. Проба воды помещается в склянку Дрекселя, через которую просасывается (в течение 1 часа) воздух, освобожденный от  $\text{CO}_2$ . Пары органич. р-рителей оседают в колонке, заполненной сверху  $\text{CaCl}_2$ , а внизу  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , и сорбируются активным углем в поглотительной трубке. Кол-во поглощенных органич. р-рителей определяют весовым путем. Метод пригоден для определения органич. р-рителей, кипящих при т-ре 200°. Чувствительность метода повышается с увеличением объема проб воды. Приведены эксперим. данные о растворимости (в мг/л) наиболее употребительных органич. р-рителей, различных сортов бензина и дизельного топлива. В. Генкин

5И294. Хроматографическое разделение летучих кислот. Buswell A. M., Boring John R., III, Milam James R. A paper chromatographic method for volatile acids. «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 7, 721—727 (англ.).—Уточнена методика хроматографии на бумаге для определения в сброженном осадке уксусной, пропионовой и масляной к-т. В качестве р-рителя использована смесь бутилового спирта (I) с этиламином (II) (1 объем 2 н. водн. р-ра II встряхивают с 4 объемами I; используют верхний слой). Проявитель — 1%-ный спирт. р-р бромкрезолового зеленого. Жидкость наносят на бумажную полоску, высушивают и нижний край полоски погружают в р-ритель. Через 4 часа полоску подсушивают, обрабатывают р-ром индикатора и сравнивают с эталонами. Метод применим при конц-ии жирных к-т (в пересчете на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $> 500$  мг/л. Н. Ваксберг

5И295. К определению цианидов в сточных водах. Schlichting Hilde. Ein Beitrag zur Cyanidbestimmung in Abwässern. «Gesundh.-Ingr», 1960, 81, № 8, 248—249 (нем.).—Установлено, что при отгонке токсичных цианидов оптимальными значениями pH являются 4—5, которые поддерживают добавлением винной к-ты. В присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (которая может образоваться в результате гидролиза  $\text{FeSO}_4$ ) добавляют  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Для определения общей конц-ии цианидов отгонку производят из пробы, подкисленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для ускорения разложения комплексных цианидов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$  рекомендуется прибавлять комплексоны III и другие комплексообразователи. Н. Ваксберг

5И296. К методике определения пиридиновых оснований в производственных сточных водах. Дятловская Ф. Г. «Гигиена и санитария», 1960, № 6, 51—54.—Описано колориметрич. определение пиридина (I) в промышленных СВ на основе р-ции его с хлорцианом и барбитуровой к-той. К 10 мл СВ коксохим. а-дов добавляют 100 мл дистил. воды и 5 мл 10%-ного р-ра  $\text{NaOH}$ . Отгонку  $\frac{3}{4}$  объема, отгон доводят до 100 мл и 5 мл его переносят в колбу с притертой пробкой, куда предварительно помещены последовательно: 2 мл 0,1 н.  $\text{HCl}$ , 1 мл 1%-ного р-ра  $\text{KCN}$  и 5 мл 1%-ного р-ра хлорамина. Через 5 мин. после приливания пробы добавляют 10 мл свежеприготовленного 10%-ного р-ра барбитуровой к-ты. Р-р фотоколориметрируют через 30 мин. с зеленым светофильтром в кювете 5 см. При анализе газогенераторных СВ берут пробу 5 мл и полученный отгон разбавляют вдвое. Н. Ваксберг

5И297. Метод, предложенный для исследования воды на наличие свободно живущих нематод. Chang



Shin L. Proposed method for examination of water for free-living nematodes. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 6, 695—698 (англ.).—Предложен следующий метод исследования воды, содержащей значительное кол-во нематод. Пробы необработанной воды отбирают в кол-ве 2,2—4,5 л, водопроводной ~4,5 л. При отборе проб дехлорирования не требуется; хранить и транспортировать пробы в течение 5 суток можно без рефрижератора. Для фильтрования воды рекомендуются мембранные фильтры и аппаратура, аналогичные применяемым в бактериологии. Практике; воронка должна иметь объем  $\geq 650$  мл, скляпка для фильтрата  $\geq 2$  л. После отфильтровывания воды фильтр помещают на стенку мерного цилиндра емк. 50—100 мл и промывают из пастеровской pipетки несколько раз стерильной дистил. водой порциями по 2 мл. Концентрат помещают в счетную камеру, микроскопируют и проводят идентификацию нематод. Е. Дианова

5И298. Определение очень малых концентраций кислорода в воде для питания паровых котлов. Nulshoff Pol D. J. Het meten van zeer lage zuurstofgehalten in ketelvoedingwater. «Polytechn. tijdschr.», 1960, A15, № 16, 733—738 (гол.).—Описан кислородомер Сторка (принцип действия основан на использовании метода Винклера с электрометрич. определением конца р-ции) и способ проведения определения. Достижимая точность 0,1—0,2  $\mu$ л. М. Л.

5И299. Загрязнение радиоактивными веществами поверхности водоемов. Драчев С. М., Былинкина А. А. «Мед. радиология», 1960, 5, № 6, 54—58 (рез. англ.).—Экспериментально установлено, что поверхность пленка водотоков и водоемов (ВВ), практически не загрязняемых сбросом СВ, содержит  $\beta$ -излучатели в повышенных конц-ях по сравнению с конц-ей их во всей массе воды. Высказывается предположение, что эти  $\beta$ -излучатели попадают в ВВ с атмосферными осадками и пылью. Другим аккумулятором радиоактивных примесей (РП) оказалась пена, образующаяся на поверхности ВВ. Анализ газовой, жидкой и твердой фаз пены показал, что наибольшее кол-во  $\beta$ -излучателей содержится в твердой фазе. Суммарная конц-я РП в пене в  $> 2000$  раз превосходит конц-ю их в остальной массе воды. РП обусловлены в основном  $U^{235}$  и лишь десятки доли процента приходится на  $K^{40}$ . Л. Доливо-Добровольский

5И300. Влияние сброса радиоактивных сточных вод на водную среду рек. Straub Conrad P., Goldin Abraham S., Friend Albert G. Environmental implications of radioactive waste disposal as related to stream environments, «Disposal Radioact. Wastes.» Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 407—419. Discuss., 449—454 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Предприятия атомной промышленности США ежедневно сбрасывают в реки свыше  $16 \times 10^4$  м<sup>3</sup> СВ с общей активностью 510 кюри. С атмосферными осадками на территорию США ежегодно выпадает 480 кюри. В связи с проведением испытаний ядерного оружия активность атмосферных осадков в основном обусловлена присутствием долгоживущих изотопов:  $Ce^{144}$ ,  $Zr^{95}$ ,  $Nb^{95}$ ,  $Pm^{147}$ ,  $St^{90}$ ,  $Cs^{137}$ . Допустимое кол-во радиоизотопов в СВ при сбросе их в реки устанавливается с учетом характера использования воды в нижнем течении. Изложены методы расчета предельно допустимых конц-й радиоизотопов в СВ. Приведены данные о распределении радиоактивных изотопов ( $Ce^{144}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Co^{60}$ ,  $Zr^{95}$  и др.) в русле реки, начиная от места сброса радиоактивных СВ. Отдельно анализировались средние пробы воды, ГДП, водоросли, планктон, растения и животные (раки, рыбы). Л. Корнеева

5И301. Гидрографические исследования, необходимые для оценки эффекта удаления атомных отходов в моря. Gordon D. L. Some hydrographic studies required for assessing the effects of atomic waste disposal, «Disposal Radioact. Wastes.» Vol. 2. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1960, 249—253 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Подчеркивается необходимость изучения приливов и отливов (усложняемых метеорологич. факторами) для оценки вероятного перемещения радиоактивных отходов (РО), сброшенных в море. Проблемы сброса усложняются тем, что РО, сброшенные в море, могут выйти на поверхность благодаря турбулентности потока. Опыты по определению траектории частиц на южном побережье Англии показали, что там преобладает вращательное, а не поступательное движение. Л. Корнеева

5И302. Самоочищение рек и обработка сточных вод. Bloodgood Don E. Streams and sewage treatment, «Water and Sewage Works», 1959, 106, Reference Number, 292—293, 296 (англ.).—См. РИХим, 1957, № 9, 31721.

5И303. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов.—«Гигиена и санитария», 1960, № 7, 121—123.—Приведены нормы, утвержденные главным государственным санитарным инспектором СССР 16 марта 1960 г., № 321—60. М. Л.

5И304. Критерии качества воды и нормы состава сточных вод, сбрасываемых очистными сооружениями. Kiyoura K. «Ryosan, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, 13, № 4, 104—109 (японск.).—Освещены современные направления нормирования сброса СВ (главным образом, промышленных предприятий). М. Л.

5И305. Сброс сточных вод в реки и в море. Holden Bertram F. The discharge of effluents into inland and tidal waters. «Contractors Red. and Municip. Engng», 1960, 71, № 26, 15—17, 27 (англ.).—Изложены основные положения. Л. К.

5И306. Санитарная практика в области охраны водоемов и гидротехническое строительство в СССР. Нагибина Т. Е. «Тр. III Всес. гидролог. съезда. Т. 10. Л., Гидрометеоиздат», 1959, 148—152.—Обосновывается необходимость создания общегосударственного органа для руководства комплексным использованием водных ресурсов и их охраной. Отмечается, что разработка методов расчета степени смешения и разбавления СВ в проточных и зарегулированных водотоках является одной из важнейших современных задач. П. Кандзас

5И307. Новое исследование водопроводной воды в Риме. Сообщение III. Химические анализы воды водопроводов Паоло, Барбута, Чезано и Изола-Фарнезе. Сообщение IV. Общие сведения и химические анализы питьевой воды отдельных районов Рима. Borgioli N., Talenti M. Nuove indagini sulle acque distribuite nel comune di Roma per uso potabile. Nota III. Analisi chimiche dell'acqua degli acquedotti Paolo, della Barbuta, di Cesano e di isola Farnese. Nota IV. Notizie ed analisi chimiche riguardanti le acque per uso potabile della Cecchignola, di Maccarese, di Santa Maria di Galeria e dei Grottoni. «Nuovi ann. igiene e microbiol.», 1959, 10, № 4, 310—329; № 5, 365—375 (итал.; рез. англ.).—III. Даны общие сведения о периферийных водопроводах г. Рима и результаты подробных хим. и физ.-хим. анализов водопроводной воды, включая определение ее радиоактивности (практически равной нулю). IV. Даны общие сведения об источниках водоснабжения и водопроводах отдельных районов г. Рима и результаты подробных хим. и физ.-хим. анализов водопроводной воды. Сообщения I и II см. РИХимБх, 1959, № 24, 32627; 1960, № 11, 15916. А. Смирнов

5И308. Характеристика воды артезианских колодцев Тимшоорской области и пригодность ее для питьевых целей. Ancusa M., Ceaușescu D., Pirvu F., Roșiu I., Ionescu E., Telegu M. Unele aspecte privind natura apei fntinilor arteziene din regiunea Timșoara. «Studii și cercetări. Acad. RPR. Baza Timșoara. Științe chim.», 1959, 6, № 1—2, 137—143 (рум.; рез. русск., франц.)

5И309. Выход воды из... 52, №... исследов... челоч... конц-и... читель... употреб...

5И310. Вод... Ю. Л., № 8, следов... человек... конц-и... ва хл... трис... ПР (п... SO<sub>2</sub>... остаток... 0,5; N... (близк... по из... Na<sup>+</sup> + NaCl... 0,24... целей... конц-и... = Mg... 5И3...

5И311. Валь... Design... (Joint... 52, №... вой о... ции д... озера... теля... время... кол-во... филь... ным... песк... сивн... вани... купо...

5И312. Мон... w г... опера... № 2, 5И...

5И313. Кани... стоя... spre... J. Ар... влия... леку... ност... сим... сост... море... в су... ной... стеа... то п... неб... суб... пла... в с... шаа... нал...

5И314. Выход воды из... 52, №... вой о... ции д... озера... теля... время... кол-во... филь... ным... песк... сивн... вани... купо...

5И315. Мон... w г... опера... № 2, 5И...

5И316. Кани... стоя... spre... J. Ар... влия... леку... ност... сим... сост... море... в су... ной... стеа... то п... неб... суб... пла... в с... шаа... нал...

5И317. Выход воды из... 52, №... вой о... ции д... озера... теля... время... кол-во... филь... ным... песк... сивн... вани... купо...

5И318. Мон... w г... опера... № 2, 5И...

5И319. Кани... стоя... spre... J. Ар... влия... леку... ност... сим... сост... море... в су... ной... стеа... то п... неб... суб... пла... в с... шаа... нал...

5И320. Выход воды из... 52, №... вой о... ции д... озера... теля... время... кол-во... филь... ным... песк... сивн... вани... купо...

5И309. Наличие в воде алкилбензолсульфокислот и их влияние на здоровье.—ABS and the safety of water supplies. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 6, 786—790 (англ.).—На основании эксперим. исследований (влияние на ряд физиологич. функций человека и животных) установлено, что даже при концентрации алкилбензолсульфокислот 50 мг/л (что значительно превышает конц-ию их в СВ) длительное употребление воды не влияет на здоровье человека.

Л. Фальковская

5И310. Гигиеническая оценка питьевых подземных вод южных районов Украинской ССР. Петров Ю. Л., Маложик П. В. «Гигиена и санитария», 1960, № 8, 8—13 (рез. англ.).—На основании эксперим. исследований (влияние на ряд физиологич. функций человека и животных) определялись пороговые конц-ии (ПН) отдельных компонентов солевого состава хлоридно-сульфатных и хлоридно-сульфатно-натриевых вод и ряда солей. Установлены следующие ПН (в г/л) по органолептической восприимчивости:  $\text{Cl}^-$  0,2;  $\text{SO}_4^{2-}$  0,4;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  0,3;  $\text{Ca}^{2+}$  0,04;  $\text{Mg}^{2+}$  0,02; сухой остаток 1,0;  $\text{NaCl}$  0,2—0,3;  $\text{CaCl}_2$  0,2—0,3;  $\text{MgCl}_2$  0,17—0,5;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,24—0,5. ПН по отрицательной оценке (близкие к ПН по гиперминерализации организма и по изменению функций желудка):  $\text{Cl}^-$  0,35;  $\text{SO}_4^{2-}$  0,5;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  0,5;  $\text{Ca}^{2+}$  0,1;  $\text{Mg}^{2+}$  0,04; сухой остаток 1,5;  $\text{NaCl}$  0,34—0,5;  $\text{CaCl}_2$  0,3—0,5;  $\text{MgCl}_2$  0,35—1,0;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,24—0,5. Использование указанных вод для питьевых целей рекомендуется при сухом остатке  $\leq 1$  г/л и конц-ии (в г/л):  $\text{Cl}^- = \text{SO}_4^{2-} \leq 0,3$ ;  $\text{Na}^+ \leq 0,2$ ;  $\text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} \leq 0,1$ .

М. Лапина

5И311. Проектирование и эксплуатация фильтровальной станции г. Мидленд [шт. Мичиган, США].—Design and operation of the Midland treatment plant. (Joint discussion). «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 4, 449—460 (англ.).—Описаны сооружения первой очереди строительства новой фильтровальной станции для осветления и умягчения 30 000 м<sup>3</sup>/сутки воды озера Гуэри. На станции имеется 2 открытых осветителя типа Perifilter (диам. 16,5 м, глубина 5,65 м; время пребывания 2 часа; скорость восходящего потока 0,82 м/сек) и 4 фильтра, работающие при скорости фильтрации 4,88 м/час. Фильтры оборудованы бетонным дренажем Wheeler и загружены 75 см слоем песка (диам. эф. 0,65; Кнеоди. 1,5). Промывка с интенсивностью, в 10 раз превышающей скорость фильтрации. Известь дозируется в сухом виде, железный купорос в виде р-ра.

В. Клячко

5И312. Качество воды в г. Берлингтон [шт. Вермонт] и работа водопроводной станции. Трасу Edward L. Burlington water quality and treatment-plant operation. «J. New Engl. Water Works Assoc.», 1960, 74, № 2, 113—123 (англ.).

5И313. Исследование зависимости скорости растекания смесей цетилового спирта от его фазового состояния. Stewart F. H. C. Phase relationships and spreading behaviour of cetyl alcohol mixtures. «Austral. J. Appl. Sci.», 1960, 11, № 1, 157—168 (англ.).—С целью выявления оптимальных условий нанесения мономолекулярных пленок цетилового спирта (I) на поверхность воды для снижения ее испарения изучена зависимость скорости растекания (CP) I от его фазового состояния. Показано, что  $\beta$ -фаза (стабильная полиморфная форма твердого чистого I) легко переходит в суб- $\alpha$ -фазу при действии воды и соединений с длинной углеводной цепью; так как одним из них является стеариловый спирт (II) — обычная примесь технич. I, то влиянием  $\alpha$ -фазы на CP I практически можно пренебречь. Из двух других полиморфных форм —  $\alpha$ - и суб- $\alpha$ -фазы ( $\alpha$ -фаза образуется при застывании расплавленного I и переходит в суб- $\alpha$ -фазу при 43,8° в случае чистого I) CP суб- $\alpha$ -фазы значительно превышает CP  $\alpha$ -фазы. Экспериментально установлено, что наличие в I примесей (особенно II), вызывающих

переход  $\beta$ -фазы в суб- $\alpha$ -фазу, сильно снижает также точку превращения  $\alpha$ -фазы в суб- $\alpha$ -фазу и одновременно замедляет скорость превращения. Наблюдаемое снижение CP I в присутствии II обусловлено двумя факторами: 1) концентрационным влиянием (CP II меньше CP I); 2) замедлением фазового превращения. Влияние II наиболее резко проявляется при содержании его в I 5—15%; при более низком содержании оно становится практически незаметным; при более высоком — оказывает незначительный дополнительный эффект.

Л. Куншерберг

5И314. Снижение испарения воды с поверхности больших водохранилищ запеснением мономолекулярных пленок цетилового спирта. Vines R. G. Reducing evaporation with cetyl alcohol films: a new method of treating large water storages. «Austral. J. Appl. Sci.», 1960, 11, № 1, 200—204 (англ.).—Основным недостатком применения р-ров цетилового спирта (I) в летучих р-рителях для нанесения мономолекулярных пленок (МП) является загрязнение пленки остатками р-рителя, снижающими прочность пленки. Метод также экономически невыгоден из-за дороговизны р-рителей. Лучшие результаты достигнуты при опылении поверхности воды тонкораспыленным сухим порошком торгового I. Порошок нужно сохранять в сухом состоянии, так как увлажнение ускоряет образование плохо растекающейся  $\alpha$ -фазы. Опыты, проведенные с порошком I (крупность 0,1—0,01 мм), нанесенного на площадь 1,2 км<sup>2</sup> с помощью распылителя, установленного на лодке, позволили создать МП, устойчивую при силе ветра 5 м/час. При силе ветра 15 м/час пленка рвалась. Восстановление МП в ветреную погоду нужно производить непрерывно с помощью передвижных распылителей или с самолета. Предложены аппараты, устанавливаемые на лодках и производящие измельчение I на месте потребления.

Л. Куншерберг

5И315. Физическое, химическое и биологическое влияние гексадеканала на воду озера Хейфнер [шт. Оклахома, США]. Silvey J. K. G. Physical, chemical, and biologic effects of hexadecanol on Lake Hefner, 1958. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1960, 52, № 6, 791—802 (англ.).—Проведенные детальные исследования показывают отсутствие каких-либо значительных изменений физ.-хим. показателей качества воды в результате нанесения пленки гексадеканала (I). Кол-во планктона, в основном силе-зеленых водорослей, незначительно увеличивается. С увеличением кол-ва наносимого I возрастает число бактерий: сначала *Aerobacter*, затем *Pseudomonas* и *Alcaligenes*, позже других *Bacillus*. С прекращением нанесения I число бактерий уменьшается. Использование I в качестве питательной среды особенно заметно весной. Бактериологич. разложение I, сопровождающееся развитием бактерий, вызывает необходимость нанесения его в геометрич. возрастающей прогрессии с течением времени. Во избежание этого рекомендуется прерывистое нанесение I (нанесение в течение 6 недель с последующим трехнедельным перерывом, во время которого происходит гибель бактерий).

Л. Куншерберг

5И316. Вопросы дозирования растворов сульфата алюминия. Knowlton Kenneth F., Babcock Russell H. Investigation of liquid-alum flow measurement. «Water and Sewage Works», 1960, 107, № 5, 189—192 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 7, 27070

5И317. Исследование механизма и эффективности обработки воды методом коагуляции. Часть 2. Кавамура Сусуму. «Суйдо кёкай дзасси, Suido kyokai zasshi, J. Waterworks and Sewer. Assoc.», 1959, № 303, 34—41 (японек.).—Часть 1 см. РЖХим, 1960, № 18, 73868

5И318. Подготовка и очистка воды. Furrer P. G. Aufbereitung und Reinigung des Wassers unter besonderer Berücksichtigung der Filtration mit Celite-Filterhilfsmittel. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 12, 312—313

(нем.).—Кратко освещены задачи и способы очистки воды, в частности рассмотрены процессы фильтрования на фильтрах с постоянной загрузкой и с намыивным слоем.

М. Л.  
5И319. Расчет песчаных фильтров с горизонтальным движением воды. Kempra Edward. Obliczanie piaskownikow o przeplywie poziomym, «Gaz, woda i techn. sanit.», 1960, 34, № 7, 274—279 (польск.).—Даны теоретические обоснования.

М. Л.  
5И320. Прогресс в определении индекса фильтруемости воды.—Progress toward a filtrability index test. J. Amer. Water Works Assoc., 1959, 51, № 12, 1539—1544 (англ.).—Индекс фильтруемости (ИФ) воды — показатель величины, характеризующей способность воды осветляться при фильтровании, рекомендуется определять путем фильтрования пробы воды через мембранные микрофильтры, применяемые для бактериологич. и хим.-аналитич. исследований. ИФ можно определять: измерением объема воды, профильтрованной в единицу времени, единицей площади мембранного фильтра; измерением времени, необходимого на фильтрование определенного объема воды, через фильтр известной площади при заданном перепаде давлений над и под фильтром. Обычно определяют объем воды, профильтрованный за 5 мин. при атмосферном давлении над фильтром и остаточном вакууме 187 мм рт. ст. под фильтром.

В. Клячко  
5И321. Фильтровальные установки для очистки питьевой воды. Wagner Arno. Filteranlagen für die Trinkwasseraufbereitung. «Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch.», 1960, 13, № 16, 253—254 (нем.).—Для очистки маломутных вод водохранилищ рекомендуются Immedium-фильтры, сходные по конструкции с фильтрами системы АКХ. Для стабилизации воды питьевых водопроводов рекомендуется фильтрование ее через зернистый материал Akdolit, представляющий собой полубожеженный доломит.

В. Клячко  
5И322. Обработка загрязненного песка фильтров водными растворами сернистого газа. Будрин Р. Н., Коган К. С. «Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та», 1959, вып. 31, 74—79.—Проверено действие р-ров  $\text{SO}_2$  на песок и металлич. конструкции фильтров. Установлены оптимальные конц-ия р-ра (0,5—1%) и время контакта (0,5—1 часа). После воздействия  $\text{SO}_2$  песок необходимо промывать водой в течение 15—30 мин. В указанных конц-иях р-р  $\text{SO}_2$  действует разъедающе на железные и чугунные конструкции, которые необходимо защищать покраской. При низких конц-иях  $\text{SO}_2$  не действует на бетон при контакте до 4 час. Для очистки песка, подлежащего загрузке, рекомендуется промывка его 5—6%-ным водн. р-ром  $\text{SO}_2$  в течение 12 час.

Е. Тебеняхин  
5И323. Нужна ли аммонизация при хлорировании артезианских вод? (Из опыта работы водопровода Киева). Бринд С. А., Гиренко Г. С., Шапиро О. Л. «Водоснабж. и сан. техн.», 1960, № 4, 32—33.—Показано, что в воде грунтовых водозаборов Киевского водопровода конц-ия солевого аммиака (0,23 мг/л) достаточна для связывания в хлорамины всего хлора, вводимого в воду при обеззараживании. Монохлорамины образуются сразу после введения в воду хлора, дихлорамины начинают образовываться при молярном соотношении  $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 0,66$ .

В. Клячко  
5И324. Эффективность дезактивации воды и сточных вод с низким уровнем активности в результате применения общепринятых схем водоподготовки и очистки. Часті І, II. Mendia Luigi. Impiego dei metodi tradizionali di trattamento nella decontaminazione di acque a basso livello di radioattività. Parte I, II. «Ingegneria sanit.», 1959, 7, № 6, 176—200; 1960, 8, № 1, 4—14 (итал.).—I. Подробно описаны методы обработки воды: осветление с коагулированием; содо-известковое умягчение; обессоливание ионированием. Приведены литературные данные (в основном США) о ре-

зультатах лаб. и производственных исследований по удалению различных радиоизотопов и их смесей общепринятыми методами водообработки.

II. Дан обзор литературы по биохим. методам очистки радиоактивных СВ. Рассмотрена эффективность удаления важнейших радиоизотопов и снижения общей активности СВ отдельными элементами очистных сооружений. Даны схемы сооружений, практически применяемых в США и ряде др. стран. Библи. 24 назв.

А. Смирнов  
5И325. Адсорбция ионов цезия бентонитом из Фитце (Чехословакия). Zežula Ivan. Výměna cesných iontů na bentonitu z Fintic předběžné sdělení. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 4, 301—303 (чешск.; рез. русск., нем.).—С целью изыскания способов очистки вод, содержащих радиоактивные примеси, исследована адсорбция (в кинетич. условиях) ионов  $\text{Cs}^{137}$  бентонитом обменная емкость которого найдена равной 0,63 мг/г. На адсорбцию не влияют изменение pH в интервале 2—9 и одновременное наличие в р-ре  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в конц-ях соответственно 0,5 н. и 0,05 н. Фактор очистки воды  $> 10^4$ .

М. Лапшин  
5И326. Применение экстремального регулятора для автоматического дозирования известки на химводочистках. Зейдель К. Г., Кунцевич В. М. Використання екстремального регулятора для автоматичного дозування вапна на хімоводоочистках. «Автоматика (Київ)», 1960, № 2, 76—80 (укр.).—Описан новый метод автоматич. регулирования дозы известки при водообработке, основанный на автоматич. поддержании миним. электропроводности обработанной воды (применение экстремального регулятора с использованием кондуктометрич. датчика). Наличие минимума электропроводности при известковании воды правильными дозами обосновано теоретически и подтверждено экспериментально. При изменении качества исходной воды экстремальный характер кривой сохраняется, но точка экстремума смещается. Наиболее резкий экстремум имеют воды с преобладанием карбонатной жесткости. Датчик регулятора представляет собой отрезок винипластовой трубы с двумя угольными электродами; он омывается водой, взятой из нижней пробоборной точки осветителя, после смещения воды с реагентами. Описаны 2 схемы авторегулирования. Промышленное опробование регулятора подтвердило возможность его практич. использования.

А. Мамет  
5И327. Автоматический индикатор для контроля за процессом умягчения воды.—«Хуасюэ тунбао, Ниахуе тогбао», 1960, № 6, 5—7 (кит.).

5И328. Приготовление и применение воды высокой чистоты. Bruns Robert. Making and using high-purity water. «Electronics», 1960, 33, № 22, 132, 134—135 (англ.).—Для приготовления промышленной воды с высоким электросопротивлением (1—18 Мом/см), используемой в произ-ве полупроводниковых приборов, сооружена установка с 2 фильтрами совместного Н-ОН-ионирования, дополнительно обессоливающей воду, полученную на центральной обессоливающей установке, или возвращаемую с произ-ва использованную воду (последнюю охлаждают с 75 до 54°). Перед подачей на произ-во обессоленную воду пропускают (для улавливания возможного уноса частиц ионитов) через целлюлозный патронный фильтр (5 м) и через мембранный фильтр с пораи 0,45 м. Иониты регенерируют большим избытком реагентов (по 290 кг/м<sup>3</sup> конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и твердого  $\text{NaOH}$ ). Оборудование установки выполнено из нержавеющей стали, алюминия и тефлона. Электросопротивление воды при хранении и транспортировке, даже при контакте с весьма инертными материалами, быстро падает.

А. Мамет  
5И329. Влияние растворимой кремневой кислоты на ионообменные свойства альгиновой кислоты. Takahashi Takeo, Miyake Shingo. «Kōrō kagaku dzasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. In-

dust. Cl. res. angl. р-ция ио Fe<sup>2+</sup> адсорбции и на ад процесс характер 5И330.

риктлов пром-сте физ. ме-лем и у-дов. А котлово-пери ка-небольш паронап-карбона-времени-сти. ВС-рейных ФМ це-при пи-лов дав-5И33

питании von Ke-«Вренп (нем.; облуче-ультра-для ко-объемо-мешко-читель-и сил-методо-30, М-фата

5И33-титов-nette-64—68-конту-проду-значе-ли. Р-талла-прим-сыров-ных-испы-ченни-пров-ццион-136-подв-испы-спещ-посл-масс-акти-обна-Одно-тата-что-дукт-зави-нем



dust. Chem. Sec., 1960, 63, № 5, 897, A47 (японск.; реф. англ.).—Изучено влияние кремневой к-ты (I) на р-ции ионного обмена альгиновой к-ты. На адсорбцию  $Fe^{3+}$  альгиновой к-той наличие I влияет слабо; на адсорбцию  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  I влияет так же сильно, как и на адсорбцию их амберлитом IR-120. Считается, что процесс адсорбции  $Fe^{3+}$  альгиновой к-той имеет иной характер, чем адсорбция ею  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ . А. Мамет 5И330.

Электромагнитная, ультразвуковая и внутримотковая обработка воды. Дунаев П. Т., «Сахар. пром-сть», 1960, № 7, 50—54.—Описано применение физ. методов (ФМ) обработки воды — магнитным полем и ультразвуком в энергетич. хозяйстве сахарных э-дов. Автор допускает их применение вместо внутримотковой обработки (ВО) воды и отчасти второй ступени катионирования, при условии низкого давления, небольшой поверхности нагрева котла и небольшого паронапряжения. При этом необходимы устройства для отвода шлама из котла, для сепарации пара, отсутствия застойных участков в водяном пространстве, большой уд. водяной объем и определенная величина карбонатной жесткости воды. ВО рассматривается как временное мероприятие при воде невысокой жесткости. ВО и ФМ применимы для жаротрубных и батарежных котлов, для котлов Шухова и ряда других. ФМ целесообразно применять также для доумягчения при питании умягченной водой экранированных котлов давл.  $\leq 40$  атм. Е. Тебенихин

5И331. Физические методы подготовки воды для питания паровых котлов. Schumann E. Aufbereitung von Kesselspeisewasser durch physikalische Verfahren. «Brennstoff-Wärme-Kraft», 1960, 12, № 1, 13—15, III (нем.; реф. англ., франц.).—Рассмотрены: электрич. облучение (ЭО); действие магнитного поля (МП); ультразвуковое облучение (УО). Способы применимы для котлов низкого давления с большим водяным объемом при условии, что вода характеризуется повышенной карбонатной кальциевой жесткостью и незначительной конц-ией сульфатов и силикатов. Сульфаты и силикаты рекомендуются предварительно удалять методом осаждения. Приводятся теоретич. соображения о процессах накипобразования и о воздействии ЭО, МП и УО на кристаллизацию карбоната и сульфата кальция. Е. Тебенихин

5И332. Характеристика работы фильтров с магнетитовым слоем. Paulson C. F. Performance of magnetite bed filters. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 3, 64—68 (англ.).—Проблемы очистки воды первичного котла реакторных установок (РУ) от нерастворимых продуктов коррозии (НПК) приобрели особо важное значение в связи с использованием углеродистой стали. Ранее применявшиеся фильтры из спеченного металла оказались непригодными. Ионитные фильтры, применяемые в настоящее время для очистки байпасированной воды РУ, так же не дают удовлетворительных результатов. В работе приведены результаты испытаний магнетитовых фильтров (МФ), предназначенных для работы при высоких т-рах. Исследование проводилось на действующей РУ и на спец. циркуляционных петлях при параметрах воды: т-ра 260°, давл. 138 ат, скорость воды в петле 4,5—9 м/сек. Очистке подвергалась байпасированная вода. При проведении испытаний после каждого МФ включался фильтр из спеченного металла. Небольшой перепад давления на последнем указывал на улавливание МФ основной массы НПК (~76%); на это же указывало снижение активности в контуре. Около половины НПК было обнаружено в верхней части МФ (~25% по высоте). Одновременно имел место процесс вымывания магнетита из МФ (~0,02—0,05 мг/л). Установлено также, что МФ частично сорбирует из воды растворимые продукты коррозии (РПК). Эффективность удаления РПК зависит от начальной конц-ии их и составляет в среднем 18%. Наблюдаемое при этом снижение активности

происходит за счет устранения  $Mn^{2+}$ . При работе высота слоя магнетита уменьшилась с 45 до 33 см без снижения эффективности работы. Промывка МФ проводилась холодной водой при скорости 51—78 м/час. При этом магнетит расширялся соответственно на 57—85%. При работе МФ на холодной воде в течение 300 час. (высота слоя 76 см, диам. 7,6 см) эффективность удаления НПК составляла при pH 7 и 10 соответственно 90 и 98%. Остаточная конц-ия НПК в фильтре при тех же значениях pH 0,08 и 0,03 мг/л. Сравнение работы МФ на холодной и горячей воде показало, что в обоих случаях МФ эффективно удалял НПК. Падение давления при работе МФ на холодной воде больше, чем на горячей. Время работы МФ на горячей воде оценивается в 11 месяцев. Рекомендуется скорость фильтрования 9,9—78 м/час при работе в водн. среде при 260°. Оптимальный pH 7—10. Скорость промывки 51 м/час. Емкость поглощения по НПК 15,6 кг/м<sup>3</sup>. Проскок НПК зависит от конц-ии их в исходной воде. Вымывание натрия из свежего магнетитового слоя может давать обнаруживаемое кол-во  $Na^{24}$  в циркулирующем теплоносителе. Этот эффект исчезает после нескольких недель работы МФ. МФ работают одинаково хорошо в нейтр. среде и в воде, содержащей LiOH или  $NH_4OH$ . Л. Корнеева

5И333. Водоподготовительная установка для Новой Зеландии. Water-treatment plant for New Zealand. «Brit. Engng and Transp.», 1960, 42, № 12, 410—411 (англ.).—Описана установка для котельной (46 атм) бумажной фабрики. Установка предназначена для обработки воды (содержание 290 мг/л и кремне-содержание 60 мг/л) по схеме: известкование с магнетитным обескремниванием, осветление (антрацитные фильтры), Na-катионирование при высокой т-ре. Производительность установки 54 т/час. Конц-ия  $SiO_2$  снижается до  $\leq 4$  мг/л,  $CO_2$  (в деаэраторах) до 0,  $O_2$  — до 0,005 мг/л. А. Мамет

5И334. Обработка воды. Water treatment. «Chem. Process (Engl.)», 1960, 6, № 7, 20—21, 44 (англ.).—Кратко описана рекламация СВ на э-де Форда. Общий сток (расход 110 м<sup>3</sup>/час) поступает в сборный резервуар, где подвергается известкованию, обрабатывается р-ром  $FeSO_4$  и хлорируется. После отстойников и скорых песчаных фильтров часть воды подается в цехи, часть поступает на обессоливающую установку (подготовка воды для споласкивания обрабатываемых изделий). Л. Фальковская

5И335. Контроль воды на заводе органических синтетических веществ. Йосида Ютака. «Кагаку кодзё, Chem. Factory», 1960, 4, № 4, 60—64 (японск.).

5И336. Исследование влияния качества воды после первичных отстойников на работу биофильтров. Hall E. J. An investigation into the effect of tank effluent quality on percolating filter loading. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1960, № 1, 85—90 (англ.).—На производственной установке исследовалось влияние предварительного отстаивания СВ на работу биофильтров (Б). На контрольный Б поступала СВ непосредственно из эксплуатируемого первичного отстойника. СВ, поступавшая на опытный Б, подвергалась повторному отстаиванию в течение 2,5 часа. Дополнительное отстаивание позволило увеличить гидравлич. нагрузку на опытный Б на 50%, нагрузку по БПК на 15% без ухудшения качества очистки. Работа контрольного и опытного Б характеризовалась следующими показателями соответственно: гидравлич. нагрузка в м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в сутки 1,77; 2,68; БПК поступающей СВ в мг/л 225; 171; БПК очищенной СВ в мг/л 9,9; 8,3; нагрузка по БПК в кг/м<sup>3</sup> в сутки 4,0; 4,6; конц-ия  $NO_3^-$  в очнц. СВ в мг/л 12; 16. Л. Кривичкая

5И337. Исследование работы впускных распределительных перегородок с вертикальными прорезями. Mau Gordon E. A study of vertical-slotted inlet baffles. «Sewage and Industr. Wastes», 1959, 31, № 12,

1349—1372 (англ.).—На основании опытов, проведенных на модели горизонтального отстойника (размеры в м: длина 1,8; ширина 0,6; глубина 0,6), установлено, что одна перегородка не обеспечивает необходимого качества распределения жидкости, так как размеры прорезей и расстояния между ними должны быть очень малы, что недостижимо в практике. Наиболее эффективное распределение достигается при установке двух перегородок. Миним. скорость потока жидкости через прорезы в первой перегородке должна быть  $\geq 30$  мм/сек. При скорости жидкости в прорезах первой перегородки 30—156 мм/сек расстояние между перегородками должно составлять 90—150 мм. В струе, проходящей через прорезы обеих перегородок нижний предел  $Re \sim 150$ . Для обеспечения стабильности течения миним. предел средней горизонтальной скорости в отстойнике должен быть 25 мм/сек. С. Конобеев

5ИЗ338. Методы экспериментального получения расчетных данных для проектирования сооружений совместной очистки бытовых и промышленных сточных вод. Quirk Thomas P. Design data for biological treatment of combined wastes. «Sewage and Industr. Wastes», 1959, 31, № 11, 1288—1303 (англ.).—Описана лабор. установка, указаны задачи и методы выполнения на ней эксперим. исследований. Приведены результаты проведенных опытов и рассмотрена возможность выбора на основе их рационального способа очистки СВ. М. Лапшин

5ИЗ339. Факторы, влияющие на расчет и эксплуатацию очистных станций в Северной Родезии. Описание работы стабилизационных прудов. Goulding I. K. Design and operating factors in a sewage disposal plant in Northern Rhodesia with some reference to stabilisation ponding. «North. Rhodesian Soc. Engrs'J.», 1959, 3, № 4, 19—34 (англ.).—Обзор факторов, влияющих на расчет и эксплуатацию очистных сооружений для бытовых сточных вод в Северной Родезии. Даны предложения о путях упрощения и удешевления процессов очистки. С. Конобеев

5ИЗ340. Из работ Межведомственной координационной комиссии по вопросам использования городских сточных вод для сельскохозяйственных целей. Riedel A. Z. prac Międzyresortowej Komisji Koordynacyjnej do spraw wykorzystania odpadków miejskich do celów rolniczych, «Gaz, woda i techn. sanit.», 1960, 34, № 7, 281—284 (польск.).

5ИЗ341. Очистка сточных вод в циркуляционных прудах. Zaczynski Eugeniusz. Oczyszczanie ścieków w rowach utleniających. «Gospod. wodna», 1959, 19, № 11—12, 501—505 (польск.).—Описана схема очистки СВ, предложенная Пасвером (РЖХим, 1958, № 3, 8487). Приведены соображения о стоимости очистки. М. Здыбевска

5ИЗ342. Среднее время пребывания жидкости в биофильтре. Sinkoff Morton D., Porges Ralph. McDermott James H. Mean residence time of a liquid in trickling filter. J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 1959, 85, № SA6, Part 1, 51—78 (англ.).—Теоретически выведена и экспериментально подтверждена зависимость среднего времени  $t_r$  пребывания жидкости в биофильтре от: высоты загрузки  $H$ , кинематич. вязкости жидкости  $\nu$ , уд. поверхности загрузки  $S$ , гидравлич. нагрузки на биофильтр  $Q$ . Для чистой воды в случае свободно уложенной непористой загрузки из стеклянных шаров  $t_r = 3,0 H \nu^{1/2} \times \times g^{-1/3} (S/Q)^{0,83}$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести. Для керамиков шаров  $t_r = 1,5 H \nu^{0,20} g^{-1/3} (S/Q)^{0,53}$ . С. Конобеев

5ИЗ343. Лабораторные опыты по фильтрованию сточных вод на биофильтрах различной глубины. Rowell E. A. Laboratory filtration experiments at Huddersfield using percolating beds of different depths.

«J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1959, № 2, 203. Discuss., 203—204 (англ.).—Опытами, проведенными на биофильтрах глубиной 0,3—2,7 м, показано, что эффективность их работы (отнесенная к единице объема загрузки) остается практически одной и той же при условии, что поры между частицами загрузки остаются открытыми. М. Лапшин

5ИЗ344. Исследование эффективности работы высоконагружаемого биофильтра. Samir Azizi Abdul-Rahim, Hindin Ervin, Dunstan Gilbert. Research on high rate trickling filter efficiency. Public Works, 1960, 91, № 1, 87—89, 168, 170 (англ.).—На опытном высоконагружаемом биофильтре (Б) (диам. 1,5 м) исследовалось влияние высоты, гидравлич. нагрузки и окружающей т-ры на производительность Б. Б работал с рециркуляцией; БПК поступающей СВ  $100 \pm 20$  мг/л. Нагрузка на Б изменялась от 40 до 30 м<sup>3</sup>/сутки на 1 м<sup>2</sup> поверхности, высота Б 0,9—3 м. На основании опытов в зимний и летний периоды установлено, что изменение гидравлич. нагрузки не влияет на процент снижения БПК, составлявший для высоты 0,3 м  $\sim 50\%$ , для высоты 3 м 75—78%. В зимний период снижение БПК СВ было меньше, чем в летний (50% от снижения БПК<sub>5</sub> летом на единицу объема в верхних слоях глубиной 60 см и 75% — в верхних слоях глубиной 120 см). Летом снижение БПК на 50% наблюдалось на глубине 30 см, на 75% — на глубине 75 см. Для Б с высотой  $< 1,8$  м т-ра окружающей среды является главным фактором. С уменьшением высоты Б и с увеличением нагрузки до 30 м<sup>3</sup>/сутки на 1 м<sup>2</sup> производительность Б увеличивается. Увеличение нагрузки до 35 м<sup>3</sup>/сутки на 1 м<sup>2</sup> сопровождалось уменьшением производительности Б. С. Конобеев

5ИЗ345. Предотвращение запаха, возникающего при затоплении биофильтра, путем применения нитратов. Waller Leonard E., Ingols Robert S. How nitrates reduced odors in flooded trickling filter. Addition of sodium nitrate to influent of standard-rate filters controlled hydrogen sulfide nuisance at Atlanta. «Wastes Engng», 1960, 31, № 5, 258—259 (англ.).—На очистных сооружениях, расположенных вблизи плотонаселенных районов г. Атланты (шт. Джорджия, США), для ликвидации мух в теле биофильтров применяется их затопление СВ (1 раз в неделю на 1 сут.). Для предотвращения анаэробных условий и возникновения неприятного запаха  $H_2S$  в СВ, применяемой для затопления, предложено добавлять  $NaNO_3$ . Применение нитратов обходится дешевле, чем инсектицидов, хлора и его производных. Нитраты не только предотвращают возникновение запаха, не нарушая биохим. процессов, но одновременно снижают БПК СВ. Л. Кривитская

5ИЗ346. Опыты по аэрированию воды. Burgess S. G., Wood L. B. Some experiments in aeration. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1959, № 2, 258—270 (англ.).—Приведены результаты опытов по аэрированию воды с применением различных типов диффузоров, а также воды, содержащей синтетич. детергенты. М. Л.

5ИЗ347. Высоконагружаемые системы с активным илом для очистки сточных вод. Pató Tibor. Attekintés a nagyterhelésű élesztett iszapos szennyvíztisztítási rendszerekről. «Épületgépészet», 1960, 9, № 3, 94—98 (венг.).

5ИЗ348. Станция очистки сточных вод в г. Уоррен (шт. Мичиган, США). Braithwaite R. L. Warren. Mich. solves its sewerage problem. «Amer. City», 1959, 74, № 12, 72—75 (англ.).—Описана построенная в 1957 г. станция для полной биохим. очистки бытовых СВ с незначительным кол-вом промышленных. Средняя расчетная производительность станции 91 000 м<sup>3</sup>/сутки. Характеристика СВ: БПК<sub>5</sub> 185 мг/л; ГДП 198 мг/л. СВ, пройдя решетку, поступают в на-

№ 2, 203.  
невыми  
зано, что  
единице  
ной и той  
загрузки  
Лашман  
оты высо  
Abdul  
Gilbert  
су. Public  
нгл.).—На  
Б) (диам.  
авлич. на  
ность Б.  
вшей СВ  
от 10 до  
0,9—3 м.  
перво  
рузки не  
вший для  
%. В зиме  
чем в  
единицу  
и 75% —  
снижение  
на 75% —  
ра окру  
С умень  
рузки до  
увеличи  
на 1 м  
ности Б.  
Конобеев  
щего при  
ннаторов.  
S. How  
er. Addi  
-rate fil  
Atlanta.  
нгл.).—На  
зи плот  
кордия  
ров при  
на 1 сут  
и в поз  
рименяе  
NaNO<sub>2</sub>  
м инсек  
только  
паруша  
ют БПК  
ивная  
urgess  
ation. «J.  
258—270  
эрирова  
диффузо  
ергенты.  
М. Л.  
Attekin  
tiszfítási  
», 94—98  
Уоррен  
Watren.  
», 1959.  
енная в  
и быто  
денных  
станций  
35 мг/л;  
т в на

сосу шахту, на которой перекачиваются в песколо-  
ку, а затем самотеком поступают в 4 первичных от-  
стойника (размеры в м: длина 50, ширина 5,5, глубина  
2,5; поверхностная нагрузка 2,7 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>). Отстойники  
оборудованы сребровыми механизмами для сбора  
осадка (в направлении к выпуску) и пены (в направ-  
лении к выпуску). Пена и осадок поступают во вра-  
щающиеся коллекторные трубы и далее в иловые при-  
емники. После отстаивания СВ поступают в 4 аэротен-  
ки, каждый из которых разделен на 3 коридора (раз-  
меры в м: длина 60; ширина 7,5; глубина 4,5; время  
пребывания 6,72 час.). Для разбивания пены имеется  
система спринклеров. Очищ. СВ после хлорирования  
сбрасываются в водоем. Избыточный активный ил пере-  
ред подачей на вакуум-фильтры подвергается напор-  
ной флотации. Отделившаяся жидкость возвращается  
в аэротенки. Осадок из первичных отстойников вместе  
с избыточным илом после кондиционирования и ва-  
куум-фильтрования подсушивается в циклоне (диам.  
3,6 м) и сжигается. Пары и газы разложения дезодо-  
рируются при 650° с помощью дезодорирующих нагре-  
вателей, являющихся одновременно регенераторами  
тепла. Газы из приемников осадка используются при  
его сжигании. Зола направляется в отвалы.

С. Конобеев

51349. Станция очистки сточных вод для района  
верхнего течения р. Потомак (США). Hazen Ri-  
chard Community treatment plant for upper Potomac  
River. «J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32,  
№ 6, 640—645 (англ.)

51350. Канализование и сброс сточных вод в Уол-  
фш-Бей (Юго-Западная Африка). Rowe A. A. Sewe-  
rage and sewage disposal at Walvis Bay. «Public  
Health», 1960, 60, № 7, 27, 29, 31, 33, 35, 37 (англ.)

51351. Стоимость строительства сооружений для  
очистки сточных вод. Rowan P. P., Jenkins K. H.,  
Butler D. W. Sewage treatment construction costs.  
«J. Water Pollution Control Federat.», 1960, 32, № 6,  
504—604 (англ.)

51352. Значение показателя pH при оценке агрес-  
сивного воздействия грунтовых и сточных вод на ка-  
нализационную сеть и очистные сооружения.  
Schremmer H. Über die Bedeutung des pH-Wertes  
bei Kanalisationsanlagen. «Strassenbau-Techn.», 1960,  
B13, № 19, 856—860 (нем.).—Элементарное изложение.

М. Л.

51353. Удаление и использование сточных вод, со-  
держащих органические примеси. Hardy J. S. The  
disposal and utilization of organic wastes. «J. and Proc.  
Inst. Sewage Purific.», 1959, № 2, 186—190. Discuss.,  
190—191 (англ.).—Рассмотрены общие вопросы орга-  
низации с.-х. использования.

М. Л.

51354. Безопасный сброс низкоактивных сточных  
вод в поверхностные воды. Lieberman Joseph A.,  
Costello David C., Jr. Safe discharge of low-  
level nuclear wastes to surface waters. «Wastes Engng»,  
1960, 31, № 9, 511, 531 (англ.).—Способ удаления радио-  
активных СВ определяется видом, конц-ией и кол-вом  
содержащихся в них радионуклидов и условиями окру-  
жающей среды. Применяют 2 способа: 1) концентриро-  
вание и хранение вдали от населенных пунктов для  
СВ с активностью в несколько сот или тысяч кюри/л;  
2) сброс в поверхностные воды или геологич. форма-  
ции для СВ с активностью несколько мюри/л. Воз-  
можность сброса низкоактивных СВ в геологич. форма-  
ции репается на основе эмпирич. данных, полученных  
при лабор. и полевых опытах. При этом необходимо  
учитывать хим. состав радиоактивных примесей, ад-  
сорбционные и ионообменные свойства грунтов, гидро-  
логию грунтовых вод. Критерием при выборе способа  
сброса низкоактивных СВ является отсутствие вред-  
ного воздействия радиации на население.

В. А.

51355. Обработка радиоактивных отходов в Шип-  
пингпорте (шт. Пенсильвания, США). LaPointe

J. R., Hahn W. J., Harward E. D., Jr. Waste treat-  
ment at the Shippingport reactor. «J. Sanit. Engng Div.  
Proc. Amer. Soc. Civil Engrs», 1960, 86, № 3, Part 1,  
129—147 (англ.).—Описан проект и приведены данные  
о работе системы очистки радиоактивных отходов  
(РО), спроектированной с большим запасом по произ-  
водительности. Сначала для дезактивации СВ был  
выбран метод испарения. В дальнейшем оказалось, что  
более экономичным является ионирование. Неболь-  
шой испаритель оставлен лишь для очистки СВ с вы-  
сокой конц-ией солей. СВ от реактора направляют в  
емкости, где происходит их охлаждение и (при сни-  
жении давления) выделение газов. Газы, содержащие  
1% Н<sub>2</sub>, направляют в каталитич. водородную горелку,  
где Н<sub>2</sub> сгорает. Образующиеся пары и газы выдержи-  
вают в емкости в течение 60 суток и через вентилятор,  
разбавляя воздухом, сбрасывают в атмосферу. СВ с  
оставшимися в р-ре газами собирают и хранят в тече-  
ние 45 суток в 4 подземных баках, а затем фильтруют  
через 4 совместных Н-ОН-ионитных фильтра (максим.  
производительность 4,5 м<sup>3</sup>/час), установленных под  
землей в экранированных камерах. Отработанные  
иониты гидравлич. путем подпадают в подземный бак  
и подвергаются дезактивации вместе с другими твер-  
дыми РО. Фильтрат поступает в газоудалитель, через  
который проходит с расходом 0,675 м<sup>3</sup>/час. В газоудал-  
ителе поддерживается незначительное разрежение, в  
результате чего из фильтрата выделяется большинство  
газов. Газы направляют в емкости для выдерживания  
газовых РО. Очищ. СВ сбрасывают в реку, предвари-  
тельно разбавив охлаждающей водой. СВ из лаборато-  
рии и моющие р-ры нейтрализуют и направляют в  
баки, а затем в испаритель. Концентрат испарителя  
смешивают с цементом и захороняют в море. Другие  
СВ или сбрасывают в реку, предварительно разбавив  
охлаждающей водой, или направляют в баки для СВ  
из лабораторий. Горючие твердые РО сжигают в печи  
с миним. уносом частиц (очистка дымовых газов).  
Золу сбрасывают в бак, смешивая с водой и перекла-  
чивают в бак с ионитами. Мелкую заряженную арма-  
туру цементируют и захороняют в море, более круп-  
ную арматуру, золу, иониты и другие твердые РО  
захороняют на территории установки. Опыт работы  
системы очистки показал, что она должна быть гиб-  
кой, с тем чтобы обеспечить очистку как большого  
кол-ва отходов с низкой активностью, так и малых  
кол-в с высокой активностью. Дозиметрич. исследова-  
ния окружающей местности не показали увеличения  
радиоактивности.

В. Алексеев

51356. Флотационный способ очистки сточных вод  
от нефти и нефтепродуктов. Богов В. Н. Флотацио-  
нен способ за пречистване на помиплени отпадъчни  
води от нефт и нефтепродукти. «Химия и индустрия  
(Бълг.)», 1960, 32, № 2, 42—47 (болг.; русск.).—  
Приведены результаты лабор. опытов по флотации  
(Ф) СВ, выполненных по схемам: 1) напорной Ф (на-  
сыщение СВ воздухом под давл. 2,65 атм в течение  
2—3 мин. с последующим снижением давления); 2) пропускание пузырьков воздуха, подаваемого в СВ  
через пористые пластины (диаметр пор 2—3 м). Ф по  
первой схеме проводилась с добавкой Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  
активированной SiO<sub>2</sub> или контакта Петрова (I), по  
второй — с добавкой Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и I. При работе по пер-  
вой схеме при дозах Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 50—200 мг/л, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>  
7—14 мг/л или I 0,25 мг/л достигнуто снижение  
конц-ии нефтепродуктов (Н) на 70—88% (при исход-  
ной ~75—250 мг/л) за время 30 мин. При работе по вто-  
рой схеме с добавкой I в дозах 0,25—2,0 мг/л за время  
2 часа достигнуто снижение конц-ии Н со 120—250 до  
20—40 мг/л; с добавкой I в дозах 0,125—0,25 мг/л и  
Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 50—150 мг/л за время 30 мин. конц-ия Н  
снижалась с 70—230 мг/л до 15—40 мг/л. Описана схе-  
ма предложенной установки для очистки СВ.

М. Лашин



**5И357.** Обесфеноливание промышленных сточных вод адсорбционным способом. Boreli Mirko, Petković Ivanka. Defenolizacija otpalih industriskih voda adsorpcijom na domaćim ugljevima. «Техника», 1960, 15, № 5, Нем. ind., 13 (14), № 5, 71—77 (сербохорв.; рез. нем.).—Приведены результаты лабор. опытов по обесфеноливанию газогенераторных СВ (конц-ия фенола 3,2 г/л, крезолов 0,7 г/л, ксилоленов 0,34 г/л, других фенолов 0,12 г/л) с использованием в качестве сорбентов местных лигнитов (мелкость 1—2 мм). Показана возможность термич. регенерации угля (350°, 5 час.). Описана схема установки для обесфеноливания СВ после удаления из них смол коагулированием  $Al_2(SO_4)_3$ . М. Лапшин

**5И358.** Опыты по очистке и использованию разбавленных фенольных сточных вод. Rieche Alfred. Über Versuche zur Reinigung und Verwertung von Phenoldünnwässern. «Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Universität Jena. Math.-naturwiss. Reihe», 1959—1960, 9, № 1-2, 39—43 (нем.).—При составлении проекта очистки СВ комбината по переработке бурых углей было принято извлечение фенолов фенолосольваном. СВ после экстракции характеризуются следующими конц-иями примесей (в г/л): летучие фенолы 0,05—0,1; многоатомные фенолы  $\leq 1,0$ ; жирные к-ты (ЖК) 10—15. Удаление остаточных фенолов предполагается осуществлять окислением воздухом в присутствии буроугольной золы, ЖК использовать для получения кормового белка с помощью грибов. Приведены результаты лабор. опытов по указанному окислению фенолов. Установлено, что широтехнически (I) в конц-ии 10 г/л при 20° и расходе воздуха 200—300 л/час (рН 8—9; 10-кратное кол-во золы) окисляется полностью; крезол (II) подвергается окислению только в присутствии I. При соотношении I:II, равном 1:1 и 9:1 окисление II составляет 30 и 50% (соответственно); полнота окисления II достигается при 30-кратном кол-ве золы. При 50—80° окисление заканчивается за 1—2 часа. Реоридин (III) окисляется только в присутствии гидрохинона (IV). При соотношении III:IV = 3:7 за 80 мин. окисляется 95% III. Опыты по развитию *Oidium lactis* (в СВ после окисления фенолов) показали, что при этом достигается полный распад ЖК и снижение БПК<sub>5</sub> СВ с 1500 до 2100—2400 мг/л. Осадок содержит 50% белка. Необходимое для развития микроорганизмов значение рН 5—5,5 может быть достигнуто или подкислением СВ, или удалением части  $NH_3$  ионитами. В. Генкин

**5И359.** Очистка фенольных вод термической переработки сланцев конденсацией с формальдегидом. Иванов Б. И., Галуткина К. А. «Тр. Всес. н.-и. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 220—225.—Метод основан на конденсации фенолов с альдегидами, приводящей к образованию фенолоальдегидных смол, выпадающих в осадок. Исследованы СВ, образующиеся при термич. переработке ленинградских и воложских сланцев (з-ды в г. Сланцы и Кашире). Фенолы СВ состоят на 85% из изомеров диметилрезорцина и на 15% из одноатомных (фенол, о-, м-, п-крезол, ксилоленов). Оптимальным режимом процесса конденсации: а) т-ра 100°; б) продолжительность нагревания 2 часа; в) рН среды 11,0; г) мол. соотношение альдегидов и фенолов 3:1. В этих условиях конц-ия фенолов снижается с 1,20 до 0,18 г/л. Дана технологич. схема очистки. О. Болотина

**5И360.** Использование аммиачной воды в качестве удобрения. Foyet W. G. Ammoniacal liquor as a fertilizer. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1960, № 1, 92—96. Discuss., 96 (англ.).—Аммиачная вода (АВ), получающаяся при очистке светлого газа на газовых з-дах, может быть рационально использована в с. х. в качестве азотистого удобрения. АВ, идущая на удобрение, не должна содержать смол, масел и тиоцианатов, конц-ия  $NH_3$  должна быть ~2%. Орошение

АВ может осуществляться круглогодично и экономически выгодно в районах, расположенных вблизи газовых з-дов. Особенно хорошие результаты получены при орошении АВ пастбищных земель. Имеются сведения о неблагоприятном избирательном действии АВ на некоторые сорняки. Л. Кривичев

**5И361.** Фенольные сточные воды предприятий черной металлургии; их удаление и очистка. Zamgla Eugen. Fénolové odpadní vody hutního průmyslu, jejich likvidace a extrakce. «Hutník» (CSR), 1960, 10, № 7, Příl., 6—10 (чешск.).—Даны общие соображения. М. Л.

**5И362.** Образование и обезвреживание сточных вод травильных цехов металлургических заводов. Hoffmann Josef. Vznik a zneškodňování odpadních toků mořiren hutních závodů. «Hutník» (CSR), 1960, 10, № 7, Příl., 10—14 (чешск.).—Обзор. М. Л.

**5И363.** Очистка сточных вод от поверхностной обработки металлов. Dufournet M. Epuration des eaux résiduaires du traitement superficiel des métaux. «Chimie et industrie», 1960, 84, № 1, 85—105 (франц.; реангл., нем., исп.).—Дан обзор способов удаления из СВ хроматов, цианидов и фосфатов. Описаны 2 действующие промышленные установки. И. Ваксберг

**5И364.** Проблема сточных вод. Очистка промышленных сточных вод, загрязненных минеральными примесями. Schütz Jürgen. Abwasserprobleme. Reinigung anorganisch verschmutzter Industrieabwässer. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 55, 8—11 (нем.).—Указаны основные загрязнения и дан обзор методов очистки СВ металлообрабатывающей пром-сти (прова-чугуна, цехи травления и гальванич. покрытий), кожевенной и бумажной пром-сти. Приведена схема очистных установок. В. Генкин

**5И365.** Нейтрализация и обезвреживание кислот фторсодержащих вод путем обработки мелом. Габович Р. Д., Шрабштейн Р. А. «Гигиена и санитария», 1960, № 4, 88—91.—Приводятся эксплуатационные данные станций нейтр-ции и обезвреживания СВ Винницкого суперфосфатного з-да. В цехах з-да (суперфосфатом, кремнефтористом, гранулированным суперфосфата, фтористых солей) образуется до 60 м<sup>3</sup>/час конц. кислотных СВ, содержащих  $Na_2SiF_6$  (7—20 мг/л),  $HCl$  (10—15 мг/л),  $H_2SiF_6$ ,  $NaF$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $NaCl$ ,  $CaSO_4$  и небольшие конц-ии  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ . Станция нейтр-ции имеет 6 реакторов емк. по 40 м<sup>3</sup> с механ. мешалками. Во время заполнения реактора СВ в него подается измельченный мел, нейтрализующий к-ты и образующий с солями фтора  $CaF_2$ , выпадающий в осадок. Наполнение резервуара и р-ция длится 1,5—2,0 часа, после чего СВ со взвесью спускают в пруд-отстойник (площадь водного зеркала 4,5 га). Отстоявшаяся вода из пруда беспрерывно поступает в реку Тяжловку (приток Южного Буга). Конц-ия фторидов после реактора 7,8—22 мг/л, после отстойника 11—20 мг/л. В воде р. Тяжловки ниже впадения СВ з-да конц-ия фторидов 0,18—0,6 мг/л, в воде Южного Буга  $\leq 0,3$  мг/л. О. Болотина

**5И366.** Очистка сточных вод текстильного предприятия совместно с бытовыми. Brown John L. J. «What we did about waste treatment». «Text. Inds.», 1960, 124, № 6, 78—81 (англ.).—Описана станция, построенная в Каннаполисе (шт. Северная Каролина, США), производительностью 9500 м<sup>3</sup>/сутки, из которых 40% СВ являются бытовыми. Щел. промышленные СВ подпадают отдельной сетью, выдерживаются в пруду в течение 7 суток (для нейтр-ции гидратной щелочности) и присоединяются к остальным СВ. Сооружения станции: первичные отстойники, биофильтры, вторичные отстойники, хлораторная, метантенки, вакуум-фильтры. БПК СВ, поступающих на станцию, 1390—1600 мг/л; процент снижения БПК 81,2—95,3; ГДП 96,0—98,3. Нагрузка по БПК 2,3—2,9 кг/м<sup>3</sup> в сутки. М. Лапшин

**5И367.** Новые методы очистки сточных вод. Ассоциация В. В. Роллин и бат. пром. отечества СВ, пути применения

**5И369.** Заводов в 3. 3. В. С. Липин и Л. пром-сти. ственные соной в (БПК<sub>5</sub> 1420 мг/л) органич. 9 тыс. м. новых: имеют местные высота с. венная. только полную осветля. БПК<sub>5</sub> р. и снижа. ретрирку условия СВ: т-р. мощност. нений

**5И370.** Харного нитария. загрязн. тинской мых СВ 1615; Вода пр. БПК<sub>5</sub> ГДП 1

**5И371.** приме. на Etude dans l' bettera

№ 47, что ме. 1 г св. Выше. сахар. выше. т-ры. и воз. свекл. нятс. ния л. ауми. ность. 5И3. та. О. 1959,

5ИЗ367. Очистка сточных вод на заводах по промывке шерсти. Мацухиса Сёдао. «Суйдо кёкай дзасси, Suido Kyokai zasshi, J. Waterworks and Sewer. Assoc.», 1958, № 284, 26—32 (японск.)

5ИЗ368. Обезвреживание сточных вод лесохимических предприятий. Сумароков В. П., Төрентьев В. В. В сб. «Пробл. развития целлюлозно-бум. гидролиз. и лесохим. пром-сти (НТО бум. и деревообработ. пром-сти, № 8)». М.—Л., 1959, 278—298. Обзор (по отечественным данным) по вопросам: характеристика СВ, пути уменьшения их расхода и загрязненности, применение накопителей, физ.-хим. и биохим. очистки.

О. Болотина

5ИЗ369. Обезвреживание сточных вод гидролизных заводов в производственных условиях. Дублянец З. Э. В сб. «Пробл. развития целлюлозно-бум., гидролиз. и лесохим. пром-сти (НТО бум. и деревообработ. пром-сти, № 8)». М.—Л., 1959, 221—231. Производственные СВ гидролизных заводов характеризуются высокой конц-ией органич. примесей — растворенных (БПК<sub>5</sub> 1404—8316 мг/л) и грубодисперсных (291—4220 мг/л), низким pH, обусловленным присутствием органич. к-т, низкой конц-ией N и P. Расход СВ 6—9 тыс. м<sup>3</sup> в сутки. Описаны станции очистки СВ двух новых заводов Косынского и Тулунского. Станции имеют биофильтры (Б); фильтрующий материал — местные породы: кремниевые известняки, гранит, гнейс; высота фильтрующего слоя 1,7 м; вентиляция естественная. Косынская станция рассчитана на очистку только производственных СВ, Тулунская — на совместную очистку производственных и бытовых СВ (последние составляют ~1%). До поступления на Б СВ осветляют в первичных отстойниках, разбавляют до БПК<sub>5</sub> равного 400—500 мг/л, обогащают солями N и P и снижают кислотность. Разбавление осуществляется рециркуляцией. Нагрузка на Б (при оптимальных условиях) 0,8 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в сутки; характеристика поступающих СВ: т-ра 24°; pH 5,6; БПК<sub>5</sub> 560 мг/л; окисленных СВ: т-ра 22°; pH 6,9; БПК<sub>5</sub> 47,0 мг/л. Окислительная мощность Б 410,4 г/м<sup>3</sup> в сутки; % снижения загрязнений 91,6.

О. Болотина

5ИЗ370. Загрязнение водоема сточными водами сахарного завода. Вроцинский К. К. «Гигиена и санитария», 1960, № 5, 73—74. Дана характеристика загрязнения р. Сулой (левый приток Днепра) СВ Яготинского сахарного з-да. Характеристика сбрасываемых СВ (в мг/л): окисляемость 554—619; БПК<sub>5</sub> 1180—1615; ГДП 550—888; плотный остаток 1270; п.п.п. 313. Вода реки: а) ниже пункта сброса СВ: ГДП 787—750; БПК<sub>5</sub> 930—580; б) на расстоянии 5 км ниже сброса: ГДП 138—159; БПК<sub>5</sub> 58,7—96.

О. Болотина

5ИЗ371. Растворение органических веществ в воде, применяемой для промывки и транспортировки свеклы на сахарных заводах. Leclerc E., Edeline F. Etude de la mise en solution des matières organiques dans le circuit des eaux de transport et de lavage des betteraves d'une sucrerie. «Bull. trim. CEBEDEAU», 1960, № 47, 58—64 (франц.). Экспериментально показано, что максим. выщелачивание органич. в-в (~0,5 кг на 1 т свеклы) водой происходит при промывке свеклы. Выщелачиваемые органич. в-ва на 60—90% состоят из сахаров. Кол-во выщелачиваемых в-в возрастает с повышением длительности промывки и повышением т-ры. Выгодно поэтому проводить промывку на холоду и возможно быстрее. Обратные воды от промывки свеклы должны проходить очистку в цикле и пополняться свежей водой. Выведены ф-лы для вычисления конц-ии сахара в оборотной воде. Воды, используемые для транспортировки свеклы, загрязнены в основном землей и, после отстаивания, могут быть полностью возвращены в пром-во.

Н. Ваксберг

5ИЗ372. Очистка сточных вод от производства сахара. Оио Хидзо: «Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc.», 1959, 17, № 9, 408—411 (японск.). Описана действующая установка по анаэробному обрабатыванию СВ (БПК

15—30 г/м<sup>3</sup>). Приведены кривые зависимости нагрузки (в г БПК на 1 л сооружения в сутки) от т-ры для процесса мезофильного и термофильного брожения (оптимальные, соответственно для т-р ~35° и ~52°, равны ~3 и ~7). Отмечается возможность получения витамина В<sub>12</sub> из осадков.

М. Лапшин

5ИЗ373. Новые направления в обработке осадков бытовых сточных вод. Nelson Frederick G., Budd William E. New developments in sewage sludge treatment. «J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs», 1959, 85, № SA6, Part 1, 1—16 (англ.). Обзор работ, проведенных на станциях очистки СВ, по вопросам: 1) ускоренного сбраживания осадков; 2) обезвоживания осадков; 3) центрифугирования; 4) моющего сжигания.

С. Конобеев

5ИЗ374. Лабораторные опыты по определению критерия фильтруемости. Eastwood P. K. Experiences in the laboratory: determination of sludge filtration characteristics. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific», 1959, № 2, 198—201. Discuss., 201—202 (англ.). Для расчета вакуум-фильтров и фильтр-прессов введен показатель: уд. сопротивление,  $r$  (см/г). Время полного отфильтрования ( $t$  в час) определяется ф-лой:  $t = 8,56 \cdot 10^{-11} \text{ rnd} (C_i - C_f)^2 / PC_i (100 - C_i)$ , где  $n$  — вязкость фильтрата в  $\text{cnyaz}$ ,  $d$  — толщина слоя кекка в мм;  $C_i$  — начальная влажность осадка в %;  $C_f$  — конечная влажность кекка в %;  $P$  — давление при фильтровании в  $\text{kg/cm}^2$ . Опытная проверка ф-лы показала, что (в опытах с подкислением и подщелачиванием фильтруемого осадка) время фильтрования, необходимое для достижения 50—60%-ной влажности, превышает теоретически рассчитанное в 4—5 раз. В связи с этим использование показателя уд. сопротивления в качестве критерия фильтруемости осадка не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с обычно применяемым критерием времени растрескивания кекка.

С. К.

5ИЗ375. Обезвоживание осадков с помощью вибрирующих сит. Kiess Friedrich, Schreckegast Carl. Sludge dewatering by vibrating screens. «Water and Sewage Works», 1959, 106, № 11, 479—483 (англ.). Описана опытная установка для обезвоживания осадков метантензов с влажностью 90—92%. Установка состоит из грубого сита с отверстиями  $8 \times 24$  мм, сита с отверстиями  $2—1,2$  мм, приводимого в колебание звуковой частоты (100  $\text{гц}$ ) с продольным и поперечным направлением волн, 3 фильтров с колебательными звуковой частоты и величиной отверстий  $0,5—0,1$  мм. Колебания сита и фильтров возбуждаются электромагнитными вибраторами. Осадок, обезвоженный на сите и фильтрах, подается на фильтр-пресс. На трубном сите задерживается 2%, на втором сите 23%, на фильтрах 55% от общего кол-ва сухого в-ва осадка. Влажность осадка, поступающего с фильтров, 75—80%; на фильтр-прессе влажность осадка повышается до 60—65%. Производительность 1 фильтра 1 м<sup>3</sup> осадка (исходная влажность 90—92%) в 1 час.

С. Конобеев

5ИЗ376. Фильтрование сброженного осадка бытовых сточных вод на центробежном фильтре. White William F. Centrifugal filtration of digested sludge. «Water and Sewage Works», 1959, 106, № 12, 515—517 (англ.). На станции очистки СВ в Дейли-Сити (шт. Калифорния, США) (производительность 15 200 м<sup>3</sup>/сутки; состав сооружений: измельчители, первичные отстойники, одноступенчатые метантенки) для обезвоживания сброженного осадка применено центрифугирование на непрерывном центробежном фильтре с диаметром конич. барабана 450 и 700 мм. При 1900 оборотах в 1 мин. (центробежная сила в 935 раз превышает силу тяжести), при производительности фильтра ~60 л/мин. получен осадок с содержанием сухого в-ва 7—8%. При увеличении числа оборотов до 3500 в 1 мин. (центробежная сила превышает силу тяжести в 3000 раз) конц-ия сухого в-ва в осадке со-

ставляла 30—35%. Осадок после обезвоживания используется в качестве удобрения, фильтрат возвращается в первичный отстойник.

**5И377.** Коагуляция шламов. Оффенгенден М. Е. «Тр. Донецк. индустр. ин-та», 1959, 29, 119—127.— Исследовано осаживание шламов Ирминской, Калининской и Кураховской углеобогащательных ф-к под действием коагулянта НХ-19. Рекомендуется проводить коагуляцию шламов при содержании в них 50—100 г/л твердого в-ва и хвостов флотации. Оптимальная доза коагулянта для шламов Калининской и Ирминской ф-к 70 г/т. При содержании твердого 200 г/л шламы коагулируют очень трудно.

**5И378.** Опыты по подсушиванию осадков, проведенные на опытной плодовой площадке в Мотеруэлле (Шотландия). Templeton W. E. Experiments with small-scale sludge drying beds at Motherwell. «J. and Proc. Inst. Sewage Purific.», 1959, № 2, 223—226 (англ.).—Показано, что основным фактором, определяющим остаточное содержание влаги в осадке, является процесс испарения. Положительное влияние коагулянтов на скорость подсушивания объясняется большей скоростью дренажирования в начальный период, обусловливающей удаление больших кол-в воды из осадка.

**5И479.** Использование жидких осадков. Merz Robert C. Utilization of liquid sludge. «Water and Sewage Works», 1959, 106, № 11, 489—493 (англ.).—В Сан-Диего (шт. Калифорния, США) осадок бытовых СВ после 2-ступенчатого обрабатывания промывался, обезвоживался и использовался как удобрение. С целью сокращения расходов на обработку осадка исследована возможность подачи необезвоженного осадка непосредственно на поля орошения. Для этого производился опытный полив при различных нагрузках сухого в-ва на карты (23—230 т/га). Установлено, что несмотря на некоторое увеличение концентрации органич. в-ва, в почве (песок) не создавалось анаэробных условий. На рост культур оказывала значительное влияние засоленность почвы, увеличивавшаяся по мере испарения влаги. Поэтому, перед вторичным поливом карты предварительно орошались чистой местной водой, а затем поливались осадком при нагрузках 230—690 т/га (по сухому в-ву). Установлено, что оптимальная нагрузка осадка, эквивалентная по эффективности коммерческим видам удобрения, составляет 115 т/га. В результате нового способа использования осадка стоимость его обработки, включая и транспорт на поля орошения, снижена на 40%.

**5И380.** Применение осадков сточных вод для улучшения почвы.—Sewage sludge as soil conditioner. «Water and Sewage Works», 1959, 106, Reference Number, 403—404, 421—424 (англ.).—Даны основные указания по практич. применению. В частности, рассмотрены возможность и целесообразность применения сброженного и несброженного активного ила.

**5И381.** Очистка сточных вод. Симпозиум. Waste Treatment. Proc. 2nd Sympos. Public Health Engng Sec. Dept. Civl. Engng, Univ. Durham, Newcastle upon Tyne, 14th—19th Sept. 1959. Ed. Isaac. Peter C. G. Oxford—London—New York—Paris. Pergamon Press, 1960, XII, 477 pp., ill., 84 sh. (англ.).—Помещены следующие статьи: Вопросы биохимии аэробной очистки промышленных СВ, содержащих органич. примеси. Simpson James R.; Вопросы биохимии анаэробного брожения. Simpson James R.; Экология активного ила и биологич. пленки. Hawkes H. A.; Применение манометрич. метода при изучении бытовых и промышленных СВ. Jenkins David; Новые достижения в применении шеточного аэрирования при очистке промышленных СВ. Pasveer A.; Проектирование систем биохим. очистки промышленных СВ. Eckenfel-

der W. Wesley, Brother Joseph; Применение рециркуляции при очистке бытовых и промышленных СВ. Lum B. C.; Очистка СВ хим. пром-з. Wilson I. S.; Очистка СВ от пром-з. спирта и антибиотиков. Jackson C. J. Использование данных анализов при проектировании сооружений для преработки и очистки промышленных СВ. Broughall F. G.; Установление возможности сброса в городскую канализацию промышленных СВ на основе их анализа. Jenkins S. H.; Влияние промышленных СВ на водоемы и водотоки. Dyson R. J. H.; Самоочищение рек и соотношение между хим. и биол. проб. Leclerc Edmond; Принципы вакуум-фильтрации и их применение к проблеме обезвоживания осадков. Coackley Peter; Фильтрация и обезвоживание осадков. Kershaw M. A.; Компостирование. Wylie J. C.; Практика сбраживания осадков. Griffiths John; Генезис, обработка и сброс СВ консервной и холодильной пром-сти. Dickinson Denis; Применение биохим. методов очистки в дубильной пром-сти. Green G. H.; Обработка СВ молочной пром-сти. Wheatland A. B.; Рекламация бытовых и промышленных СВ. McGahey P. H.

**5И382.** Электролизер для получения растворов гипохлорита натрия, в частности, применительно к процессу хлорирования воды.—Procédé et appareil pour la fabrication de l'hypochlorite de sodium dans une cellule électrolytique, en particulier pour le traitement des eaux. [Donald Edward Ferris]. Франц. пат. 1210679, 10.03.60.—Электролизер состоит из полового, закрытого сверху анода (А). Внутри А находится труба, являющаяся катодом (К), по которой в аппарат подается морская вода, протекающая далее по зазору между наружной стенкой К и внутренней А. При работе на пресной воде ее предварительно подсаживают. Полученный р-р гипохлорита может быть использован для хлорирования воды.

**5И383.** Устройство для обработки отходов лечебных учреждений. Robedee Lee C. Waste disposal device. Пат. США 2898198, 4.08.59.—Для сжигания в подопретой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> бинтов, хирургич. повязок, бумаги и других отходов лечебных учреждений предложено устройство, представляющее собой закрытую кабину из кислото-устойчивого материала, снабженную трубопроводом, соединенным с камерой сжигания. Камера сжигания выполнена из стекла или другого прозрачного материала и к ней присоединен трубопровод для подачи H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, снабженный фильтром и устройством для измерения кол-ва подаваемой к-ты. Для ускорения сжигания камера подогревается электро- или газонагревателем. По мере сжигания содержимое камеры сбрасывается в бытовую канализацию.

**5И384.** Регулируемый процесс мокрого сжигания. Zimmermann Frederick J. Oxidation regulation. Пат. США 2903425, 8.09.59.—Ввиду того, что попытки регулировать процесс мокрого сжигания изменением т-ры предварительного подогрева поступающей в реактор СВ не дали положительных результатов (при высоких т-рах происходит образование твердых и полутвердых масс, нарушающих непрерывность работы), предложен способ, основанный на поддержании определенной концентрации СВ, поступающей в реактор. Для этого СВ предварительно концентрируется в концентраторе-теплообменнике (КТ), в котором в качестве теплоносителя используется часть реакторного стока. Принципиальная схема установки следующая. СВ питательным насосом закачивается под давлением в реактор, предварительно проходя подогреватель (П), КТ и пусковой теплообменник (ПТ) (теплоноситель пар). Очист. СВ используется в качестве теплоносителя в П, охлаждается и далее сбрасывается, а отделенная паро-газовая фаза направляется в КТ, откуда отводится во вторичный сепара-

тор. Неол. компресс. в КТ.

**5И385.** Ленточный gold I. ment of США 288

загрязнен. лых конст. ся (на з. режим в СВ после допуск. стоки с

буферны. ходимост. ной стон. щие об. дефкт би.

99.9% 0,75—0,0. шает на. прежда. наличия. обеспеч. дущая. ливаетс.

**5И386.** амульс. ments in (Ministe. Для ра. родов в. двойны. тама, не. честве. монади.

трубоп. ванную. сноагу. слив п. этом п. сел ил.

Послед. содерж. за, бы. метал. 5:2:2. к кон. К обр. конц-и. 30-мин.

75 ми. кон-п. **5И387.** вод ц. Fran. kins to treat. plant. пат.

конц-и. телей. из яч. проб. (0,01—10%—

После. пром. роват. лич. смш. пори.



применение  
son I.S.;  
ов. Jack-  
ри проек-  
отачи  
ановление  
цию про-  
ins S. H.;  
водоток.  
тешение  
dmond;  
именение  
ley Pe-  
ов. Кер-  
Практи-  
Гене-  
одельной  
е биохим.  
en G. H.;  
atland  
иных СВ.  
Лаппин

воров ги-  
к про-  
reil pour  
ans une  
itement  
1210679,  
акрытого  
, являю-  
ется  
у между  
боте на  
Г. Полу-  
ван для  
Волько-  
в лечеб-  
disposal  
гания в  
бумаги  
должно  
кабину  
о трубе-  
Камера  
прозрач-  
вод для  
ойством  
корення  
и газо-  
камеры  
онобее  
гания.  
regula-  
то по-  
изме-  
студую-  
зульта-  
е твер-  
рерый  
ий на  
поющей  
центри-  
з кото-  
часть  
ановки  
вается  
рожди  
тешны  
ется в  
далее  
аправ-  
апара-

тор. Необходимый для процесса воздух, подаваемый компрессором, вводится в СВ перед ее поступлением в КТ.

**5И385.** Процесс обработки загрязненных промышленных сточных вод. Connell Leo F., Elkin Harold F., Soden William E. Process for the treatment of contaminated waste waters. [Sun Oil Co.] Пат. США 2899385, 11.08.59.—Обработку промышленных СВ, загрязненных фенолами и нефтепродуктами (в малых конц-иях), рекомендуется проводить на имеющихся (на з-дах такого типа) градириях, температурный режим которых благоприятен для биохим. процессов. СВ после удаления (отгонкой)  $H_2S$  поступают в нефтеловушку, куда направляются также поверхностные стоки с территории з-да. Из ловушки СВ поступают в буферный пруд (вода которого может в случае необходимости расходоваться на пожарные цели). Основной сток из пруда поступает на градирию, охлаждающую оборотную воду трубчатых конденсаторов. Эффект биохим. очистки на градириях составляет 95,7—99,9% (снижение конц-ий фенолов с 17—18 до 0,75—0,021 мг/л). Предложенная схема очистки сокращает на  $\frac{2}{3}$  общее кол-во сбрасываемых СВ, предупреждает образование накипи в конденсаторах (ввиду наличия в СВ фосфатов и азотсодержащих в-в) и обеспечивает подвижность осадка при периодич. промывках оборотной системы. Вода от продуктов обессоливается, отстаивается и сбрасывается. С. Конобеев

**5И386.** Усовершенствование обработки водных эмульсий. Blundell Reginald Walter. Improvements in the purification of emulsified aqueous effluents. [Minister of Supply]. Англ. пат. 819440, 2.09.59.—Для разрушения эмульсий минер. масел и углеводородов в воде в качестве коагулянта рекомендуется р-р двойных солей редкоземельных металлов (церия, лантана, неодима). Такие соли могут быть получены в качестве побочного продукта при экстракции тория из монацита. Соли растворяют в воде и добавляют в трубопровод перед насосами, подающими эмульгированную СВ в отстойник, где происходит всплывание скоагулированного слоя. Всплывший слой через водослив поступает на регенерацию разбавл.  $H_2SO_4$ , при этом происходит разделение его на верхний слой масел или углеводородов и нижний слой коагулянта. Последний используют повторно. Пример. Водн. р-р, содержащий 0,1% керосина и продуктов его гидролиза, был обработан смесью сульфатов редкоземельных металлов (содержание Ce, La и Nd в соотношении 5:2:2). Отношение конц-ий соли в р-ре коагулянта к конц-ии примесей в воде составляло 1:400—1:150. К обрабатываемой воде коагулянт добавлялся в конц-ии ~6 мг/л. В результате обработки, после 30-мин. отстаивания отделялось до 70%, а после 75 мин. до 95% нефтепродуктов при остаточной конц-ии их в воде  $\leq 10$  мг/л. С. Конобеев

**5И387.** Усовершенствование обработки сточных вод цехов гальванических покрытий. Ainsworth Frank Glave, Blackman Peter George, Adkins Rex, Perkins John. Improvements relating to treatment of liquid such as the effluent from a plating plant. [The British Thomson-Houston Co. Ltd]. Англ. пат. 824081, 25.11.59.—Для автоматич. определения конц-ий цианидов и дозирования в СВ р-ров окислителей (перманганата) предложен аппарат, состоящий из ячейки для титрования периодически отбираемых проб СВ, устройств для подачи титрованных р-ров (0,01—0,05%-ный р-р  $AgNO_3$ , 10%-ный р-р  $Pb(NO_3)_2$ , 10%-ный NaOH) и для дозирования реагентов в СВ. Последнее осуществляется автоматически в кол-вах, пропорциональных расходу СВ и расходу р-ра на титрование. Ячейка для титрования состоит из 2 металлич. Ag-электродов, один из которых погружен в насыщ. р-р  $AgCl$  (в насыщ. р-ре  $KCl$ ) и отделен от СВ пористой перегородкой, другой электрод погружен

в СВ. Перед началом титрования для удаления галогенидов добавляется 10%-ный р-р  $Pb(NO_3)_2$  и для удаления ионов металлов 10%-ный NaOH; затем добавляется 0,01%-ный титрованный р-р  $AgNO_3$ . Конец титрования определяется тем, что величина э.д.с. элемента становится равной нулю. Аппарат предусматривает возможность графич. контроля за окислением цианидов в обработанных СВ. С. Конобеев

См. также: Анализ:  $Ca^{2+}$  5Д47, 5Д62;  $Mg^{2+}$  5Д47;  $PO_4^{3-}$  5Д99; F- 5Д109; применение ионитов для анализа 5Д140; продуктов деления определение 5Д141; комплексы  $Mg^{2+}$  с этилендиаминтетрауксусной к-той 5В41. Свойства примесей: окисление  $Fe(OH)_2$  кислородом 5В562. Внутрикотловые процессы: совместное действие пеногасителей 5В859. Иониты: определение обменной емкости 5В821; давление набухания 5В822; ур-ные константы обмена 5В824; влияние структуры на обмен 5В829; расчет выходных кривых 5В830; расчет рабочего цикла 5В831; действие  $\gamma$ -излучателей 5В837; устойчивость 5В838; синтез 5П190—5П192; получение ионитовых мембран 5П193, 5П194. Коррозия: в котельном цикле 5И212; окрашенных труб 5И213; борьба с накипью и коррозией 5И211; защита котлов и трубопроводов 5И271; защита аппаратуры на нефтеперерабатывающих з-дах 5И272; коррозионные испытания на атомных станциях 5И280. Аппаратура и КИП: регистрирующие измерительные приборы 5И144; трубы из поливинилхлорида в водоснабжении 5П24. Подготовка воды: водоумягчитель 5И149

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий

**5И388.** Промышленная токсикология. Общие вопросы и новые пути развития. Hine Charles Henri, Dunlap Mary K., Kodama Jiro K. Industrial toxicology. I. General principles and new developments. «Arch. Internal Med.», 1959, 104, № 5, 816—826 (англ.)

**5И389.** Исследование природных и искусственных радиоактивных аэрозолей в воздухе в 1957—1958 гг. Navlovic Vratislav, Patočka Stanislaw, Matoušek Jiří. Sledování přirozených i umělých radioaktivních aerosolů v ovzduší v letech 1957/58. «Acta Univ. carolinae. Med.», 1959, Suppl. № 9, 101—113 (чешск.; рез. русск., англ.).—Определялась зараженность атмосферы Чехословакии радиоактивными аэрозолями (РА), проникшими из Англии в результате нарушения работы реакторов на з-де по произ-ву Pu в Виндскейле. РА задерживались с помощью мембранных ультрафильтров и измерялись счетчиком Гейгера—Мюллера. Определялась конц-ия продуктов распада Rn и Tn с кратковременной активностью. Активность РА в воздухе составляла  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  кюри/м<sup>3</sup>. Е. С.

**5И390.** Выброс радиоактивных отходов в атмосферу. Small S. H., Storebø P. B. On the waste disposal potentiality of the atmosphere. «Disposal Radioact. Wastes. Vol. 1. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency», 1960, 125—126, 126—135. Discuss., 295—298 (англ.; рез. франц., русск., исп.)

**5И391.** Захоронение радиоактивных отходов. Lu edecke A. R. Radioactive waste disposal. «Nucl. Engng (USA)», 1959, 4, № 15, 5—7 (англ.).—Излагаются общие принципы и требования к захоронению радиоактивных отходов. Обсуждается возможность захоронения радиоактивных отходов, контролируемых Комиссией по атомной энергии США, в океанах. Устанавливается допустимое кол-во радиоактивности, подлежащее захоронению, а также стоимость его. В. Храмченков

**5И392.** Проблемы захоронения радиоактивных отходов. Koltzbach R. J. Problems in radioactive wastes disposal. «Industr. Wastes», 1960, 5, № 1, 21—23 (англ.).—Обзор и сравнение методов хранения жидких радиоактивных отходов. Обсуждены перспективы новых методов. Проблема очистки газов, содержащих газопылевые продукты деления.

**5И393.** Основные вопросы гигиены труда при добыче радиоактивных минералов. Быховский А. В. «Мед. радиология», 1960, 5, № 1, 60—67 (рез. англ.).

**5И394.** Контроль за радиоактивными излучениями установок и среды, окружающей атомные реакторы. Stebler E. Surveillance du rayonnement radioactif des installations et des milieux ambiants de réacteurs nucléaires. «Rev. internat. horlog.», 1960, № 2, 9—13. Repr. Rev. Landis et Gyr, 1959, oct. (франц.).—Обзор. Рассмотрены проблемы и современные способы контроля за радиоактивными излучениями, возникающими в атомных реакторах.

**5И395.** Снижение уровня радиоактивности атмосферного воздуха в результате перерыва в испытаниях ядерного оружия. Новиков Ю. В., Коренков И. П. «Мед. радиология», 1960, 5, № 7, 86—71 (рез. англ.).—На основании анализа концентров долгоживущих  $\beta$ -активных продуктов деления, проведенного в 1959 и 1960 гг. в приземных слоях атмосферы в Москве и Подмоскowie, сделан вывод об уменьшении в 1960 г. концентров указанных продуктов в 20 раз по сравнению с тем же периодом 1959 г., что связывается авторами с годичным перерывом в испытаниях различных видов ядерного оружия.

**5И396.** Количественное определение содержания радиоизотопов свинца и висмута в воздухе подземных выработок. Баранов В. И., Горбушина Л. В. «Атом. энергия», 1960, 9, № 1, 56—57.—Наибольшую радиационную опасность на горнорудных предприятиях представляет Ra и короткоживущие продукты его распада. Радиологич. методика определения короткоживущих продуктов распада эманаций не достаточно проверена. Поэтому предлагается метод радиохим. раздельного определения изотопов свинца (RaB и RaD) и висмута (RaC и RaE). Сбор аэрозолей RaA, RaB, RaC на фильтре марки БФ производился при объемных скоростях, обеспечивающих достаточно полное осаждение. Последующая хим. обработка фильтра позволяет разделить изотопы свинца и висмута. При малом времени промывания долгоживущими продуктами распада (RaE и RaD) пренебрегают. Полная обработка фильтра до получения мишеней с изотопами висмута занимает 40 мин., с изотопами свинца 1 час.

**5И397.** О загрязнении кожных покровов радиоактивными веществами и сравнительной эффективности некоторых методов очистки. Ильин Л. А. «Гигиена труда и проф. заболевания», 1960, № 3, 28—32 (рез. англ.).—Определялась эффективность различных средств для очистки кожи после погружения кисти руки в р-р  $Y^{91}$  (удельная активность 0,45 мкюри/мл) или в р-р  $Na_2HPO_4$  (0,49 мкюри/мл). Установлено, что в течение первых 2,5—3 мин. очистки с поверхности кожи удаляется 93—98% радиоактивного в-ва (РВ) (слои механически осевших носителей), после второй аналогичной обработки степень остаточного загрязнения уменьшается в 1,2—3,4 раза (слои адсорбированных РВ, а также сложных молекулярных комплексов РВ с поверхностными структурами кожи). Заключительная 3-минутная обработка обычно не уменьшала остаточного загрязнения РВ. Остаточная активность после 3-кратной обработки составляла (в % к первоначальной активности): при использовании сухой ветоши для  $P^{32}$  88, для  $Y^{91}$  91; при обработке порошкообразной ветошью и последующем смытии водой соответственно 2,4 и 4,66; при обработке 5%-ным р-ром  $Na_2HPO_4$  со щеткой 1,65 (с  $Y^{91}$  опытов

не ставилось); при обмывании водопроводной водой с 40%-ным хозяйственным мылом и щеткой 1,18 и 2,0; при обмывании 2%-ным р-ром HCl со щеткой 0,18 и 0,20; при обмывании 3%-ным р-ром лимонной к-ты 0,22 и 0,23; при обработке катионитом вофатит 1,64 (опыты с  $Y^{91}$  не ставились). Считают, что более высокая ионообменная емкость кожи к  $Y^{91}$  определяется отсутствием изотопного носителя в примененном препарате. Высказано мнение, что хронич. загрязнение кожи РВ с большим биологич. периодом распада даже в предельно допустимых дозах не безразлично. Рекомендовано при загрязнении кожи  $P^{32}$  и  $Y^{91}$  мыть ее в водопроводной воде щеткой с 40%-ным хозяйственным мылом в течение 4—5 мин., затем струей 2%-ного р-ра HCl в течение 3 мин. Библ. 9 назв.

**5И398.** Защита и очистка рук, загрязненных искусственными радиоактивными осадками, в полевых условиях. Black R. H. Protecting and cleaning hands contaminated by synthetic fallout under field conditions. «Amer. Industr. Hyg. Assoc. J.», 1960, 21, № 2, 162—168 (англ.).—Исследована эффективность некоторых моющих средств (МС) [безводное моющее средство на аммиачно-жировой основе (I); 4—Na-EDTA в смеси с дезинфицирующим в-вом — моногидратом хлорида диизобутилфеноксиэтилдиметилбензоаммония, моющим агентом — алкиларилполиэфироспиритом, водой и соляной к-той (II); NaCl в смеси с тем же дезинфектантом и моющим средством (III); лимонная к-та (IV)], применяемых для очистки кожи рук, загрязненных различными радиоактивными в-вами, в частности  $La^{140}$ , образующимися в результате ядерных взрывов. Подробно описана рецептура МС и способ применения их для очистки кожи. На однократную обработку рук расходуется I 15 мл, II, III IV по 50 мл. Контролем служит степень очистки кожи рук водой и мылом марки G 51-S-1870. Обработка кожи I, II и III оказалась в 10 раз эффективнее по сравнению с водой и мылом. Эффективность IV не отличалась от контроля. Указано, что всякая очистка кожи нуждается в последующей радиологич. проверке. Библ. 10 назв. Н. Шумская

**5И399.** Исследование затвердевания радиоактивных илов. Bonniaud Roger, Cohen Pierre. Etude de la solidification des boues radioactives. «Energie nucl.», 1960, 2, № 1, 22—26 (франц.).—Изучалась возможность перевода аляжных радиоактивных илов в твердую стабильную массу, которая в случае контакта с водой выпадает очень медленно. Илы получали путем осаждения фосфатов после нейтрации до pH 11. Перевод в твердое состояние осуществлялся следующими способами: 1. Остекловывание при спекании 1 объема ила с 3 объемами эвтектич. смеси  $PbO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ . Способ мало экономичен и связан с трудностями при создании промышленной установки для спекания. 2. Покрытие защитной оболочкой из пластмассы при смешении ила с синтетич., ненасыщ. смолой, полимеризующейся на холоду при добавлении катализатора, однако при этом происходит 2-кратное увеличение объема активного материала. 3. Замораживание и отверждение с помощью органич. связующего в-ва. На 10 г ила использовали 10 мл 50%-ного р-ра  $Na_2SiO_3$ , 2 мл отвердителя 235; инертная добавка вводилась для повышения механич. прочности. 4. Цементация с получением бетона. Опыт проводился с илами, содержащими 80% воды. Изучались 3 группы цементов: портланд-цемент, цемент, быстро твердеющий в морской воде, и магнезиальный цемент типа цемента Сореля; добавок — песок и р-р  $Na_2SiO_3$ . На основании данных по потере активности в зависимости от времени выдержки образца бетона в воде сделан выбор цемента. Наиболее подходящим оказался портланд-цемент без добавки песка, который, кроме того, обеспечивал миним. фактор увеличения объема (отношение объемов бетона и ила), равный лишь ~1,4. Для композиции состава: портланд-цемент 122 кг, ил

100 кг, воды 10 кг, энергия 0,45%. С исследованием. На радиологич. 50% во 0,16%.

**5И400.** Методы очистки радиоактивных отходов. На радиологич. 50% во 0,16%.

**5И401.** Обработка радиоактивных отходов. Рат и их помер ратор лабор веден цеосания Пршш щени

**5И402.** Методы очистки радиоактивных отходов. Рат и их помер ратор лабор веден цеосания Пршш щени

100 кг, р-ра  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при  $36^\circ \text{Bé}$  4,45 л, потеря активности после 45-дневной выдержки и последующего зветического 3-часового перемешивания составила 0,45%. С целью уменьшения потерь активности было исследовано влияние малопроницаемых защитных пленок. Наиболее интересным пленкообразующим материалом признана смесь из 50%-ного р-ра  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и 50% воды, которая снизила потерю активности до 0,16%. Указанный способ достаточно экономичен.

Л. Херсонская

**5И400.** Дополнительная герметизация для экспериментов в камерах высокого уровня активности. Де Йл, Никольсон. В сб. «Горячие лабор. и их оборуд.», М., Атомиздат, 1960, 221—226.—Для проведения хим., физ. и металлургич. экспериментов с  $\gamma$ -излучающими материалами высокой активности в Саванна-Риверской лаборатории применялись два типа герметизирующих ограждающих устройств: шкаф сухой герметизации и затопляемый бак. Шкаф сухой герметизации напоминает перчаточный бокс, снабженный воздушным шлюзом, окнами для наблюдения и вентиляционной системой для поддержания разрежения в шкафу. Применяется два типа крышек для сухого шкафа: одна выполнена в виде мехов с отверстиями для манипуляторов, вторая представляет собой крышку с двумя шлюзами, покрытыми двумя плитами с входными отверстиями, соответствующими размерам манипуляторов. Плиты перекрывают проемы в крышке при любом положении манипуляторов. Сухой шкаф легко удалить из камеры по окончании эксперимента. Метод погружения ограничивает распространение загрязнения и образование аэрозолей. Преимуществом метода является возможность проведения эксперимента с недавно облученными материалами, нуждающимися в охлаждении. Недостатком является то, что погруженное в жидкость оборудование быстрее корродирует. Бак и несущие конструкции должны быть достаточно прочными. Для слива загрязненной воды должна быть предусмотрена сливная система.

И. Лекае

**5И401.** Аппараты для радиохимических работ. I. Оборудование камеры горячей лаборатории в Сакле. Раггенбасс, Дюфресн. В сб. «Горячие лабор. и их оборуд.», М., Атомиздат, 1960, 111—130.—Описаны помещения и аппаратура для радиохим. работ в лабораториях ядерных исследований. 1. Камеры горячей лаборатории. 2. Камеры для работ с солями Рн. Приведена технологич. схема и подробное описание процесса обработки фторида Рн и отходов от восстановления металлич. Рн, схема фильтрования р-ров солей Рн. Приведена кратность обмена воздуха в рабочих помещениях.

И. Лекае

**5И402.** Перчаточные боксы и экранированные камеры для работы с радиоактивными материалами.—Glove boxes and shielded cells for handling radioactive materials. «Proc. Sympos., Harwell, Febr. 19th—21st, 1957. New York, Acad. Press Inc.; London, Butterworths Scient. Publ.», 1958, XII, 515 pp., ill. (англ.).—Перечень докладов на симпозиуме, проведенном в феврале 1957 г. в Харуэлле и посвященном перчаточным боксам, предназначенным для работ с  $\alpha$ -излучателями (проектирование, произ-во, установка и эксплуатация боксов для работ с газообразными материалами; механизация боксов, их дезактивация, конструктивные материалы, создание в них атмосферы инертных газов и др.) и экранированными камерам, предназначенным для работ с  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучателями (проектирование камер и их использование для проведения металлографич., широметаллургич. и т. п. работ с высокоактивными материалами). Труды симпозиума (51 доклад и приложения) опубликованы в 1958 г. в Нью-Йорке и Лондоне.

В. Синьковский

**5И403.** Абсорбционные свойства защитных стекол. Часть 1. Jahn W. Die Absorptionseigenschaften von

Strahlenschutzgläsern. I. Teil. «Atompraxis», 1960, 6, № 3, 82—87 (нем.; рец. англ., франц.).—Данные об абсорбции лучей видимого спектра защитными стеклами толщиной 10 мм, в состав которых входят  $\text{CeO}_2$  и  $\text{PbO}$  в различные сроки после радиоактивного облучения их дозой  $10^6$  и  $10^7$  рентген. Указано, что на интенсивность окраски стекол влияют хим. состав стекла, доза облучения, продолжительность пауз между отдельными облучениями и между облучением и наблюдением, а также т-ра и освещение. Скорость исчезновения окраски после облучения тем больше, чем выше содержание Pb в стекле. Приведены данные о собственной окраске этих стекол (графически представлены величины абсорбции видимых лучей в 10-мм слое, необработанных стекол и после спец. обработки — выщелачивание, нанесение иммерсионной жидкости и др.).

К. Никонина

**5И404.** Противопожарная защита в радиохимических лабораториях. Хангерфорд. В сб. «Горячие лабор. и их оборуд.», М., Атомиздат, 1960, 300—304.—Серьезное внимание при проектировании радиохим. лабораторий должно уделяться системам автоматич. защиты от огня. При проектировании безопасных хранилищ или транспортных устройств для перевозки делящихся материалов, должна предусматриваться возможность погружения его в воду. При этом должны быть определены расстояния и положения, необходимые для предотвращения ядерной опасности. Тушение пожара, сопровождающееся радиационной опасностью, требует много времени даже при участии опытных пожарных. Поэтому важно иметь хорошо обученную, опытную аварийную команду. Так как при пожарах необходимо присутствие дозиметристов, то команда должна быть знакома с основной дозиметрич. техникой.

И. Лекае

**5И405.** Активированная оболочка изотопов. Eriksen L. von, Borger W. Aktivierte Isotopenembalagen. «Atomkern-Energie», 1960, 5, № 5, 181—182 (нем.).—Исследовалась  $\gamma$ -активность, возникающая в алюминийевых контейнерах для изотопов. С помощью 256-канального спектрометра были идентифицированы  $\text{Fe}^{59}$  и  $\text{Zn}^{65}$ . Активность была томогенно распределена в массе металла и, очевидно, вызвана активацией соответствующих примесей Al.

Л. Херсонская

**5И406.** Предельные безопасные количества вредных веществ.—The safety limits of hazardous materials: latest maximum allowable concentrations. «Safety Maintenance», 1960, 119, № 1, 33—35 (англ.).—Приведены максимально допустимые концентрации 167 газов и паров, 71 токсич. пылей, дымов и туманов и 38 минер. пылей в воздухе, принятые в апреле 1959 г. американской конференцией специалистов в области промышленной гигиены. Отмечено, что данные не применимы в условиях обычного загрязнения атмосферного воздуха.

В. Синьковский

**5И407.** Экспериментальные материалы к токсикологии и гигиеническому нормированию химических факторов производственной среды. Трахтенберг И. М. «Вестн. Акад. мед. наук СССР», 1960, № 8, 30—41.—Кратко рассмотрены принципы и некоторые методы токсикологич. эксперимента для исследования характера и степени влияния на организм человека низких конц-ий хим. в-в, не вызывающих при длительной экспозиции внешнего эффекта, что необходимо для обоснования предельно допустимых конц-ий хим. в-в в воздухе рабочих помещений (максим. приближение условий эксперимента к производственным, применение таких показателей, как динамика веса тела, состояние рефлекторных функций, степень потребления кислорода, регистрация в-в внутренних органов, определение активности холинэстеразы сыворотки крови и др.; определение интенсивности выделения радиоактивных аминокислот в белки плазмы и печени и т. д.). Изложены хим. и физ. свойства и дана токсич.



кологич. характеристика ряда новых хим. в-в, приведены пороговые конц-ии: гексахлорбензола (I) при внутрижелудочном введении 0,1 мг/л для крыс и 0,9 мг/л для кроликов; пентахлорнитробензола (II) при однократном введении в желудок для крыс 250 мг/кг, для мышей LD<sub>50</sub> 800 мг/кг, LD<sub>50</sub> 1500 мг/кг; LD<sub>100</sub> 2500 мг/кг при 6-часовой ингаляционной заправке мышей пороговая доза 0,05 мг/л, LD<sub>1</sub> 1,2 мг/л, при однократном введении в желудок кроликам LD<sub>1</sub> 1700 мг/кг; динитро-роданбензол (III) в 2 раза менее токсичен, чем динитробензол; динитроортокрезол (IV) для белых крыс при однократном внутрижелудочном введении LD<sub>100</sub> 200 мг/кг, LD<sub>50</sub> 125 мг/кг, при подкожном введении соответственно 50 и 40 мг/кг; ртути (V) при введении в желудок LD<sub>100</sub> для белых мышей 200 мг/кг, для крыс 300 мг/кг, для кроликов 135 мг/кг, LD<sub>1</sub> для мышей 80 мг/кг, для крыс 125;  $\gamma$ -изомер гексахлорциклопентана — LD<sub>100</sub> для мышей 175, для крыс 275, для кроликов 125 мг/кг, LD<sub>1</sub> 75 (мыши), 120 (крысы); этилмеркурхлорида LD<sub>100</sub> 50 (мыши), 80 (крысы), LD<sub>1</sub> — 25 (мыши); октаметилтетраамида пирофосфорной к-ты (VI) — при конц-иях 0,0002—0,0005 мг/л (ежедневно по 4 часа в течение 1 месяца) потягло 50% подопытных морских свинок и 20% крыс. Предложены следующие предельно допустимые конц-ии (в мг/л): I 0,0009, II 0,0005, III 0,002, IV 0,001, препарат № 125 (типа динитроортокрезола) 0,003, V 0,000005 (в пересчете на Hg), VI 0,00002. Установлено уменьшение выделения радиоактивных аминокислот в белки плазмы и печени у подопытных животных, подвергавшихся воздействию Hg в конц-иях 0,00001—0,00003 мг/л (ежедневно по 6 час.), снижение связывания метионина-S<sup>35</sup> белками крови. Установлена также вначале хронич. воздействия яда некоторая стимуляция образования антител, после чего наступало угнетение иммунологич. реактивности. Сыворотка крови подопытных животных обладала менее выраженным защитным эффектом по сравнению с контролем. У животных, подвергавшихся воздействию Hg в конц-иях, близких к предельно допустимым, отмечено повышение функциональной активности цитовидной железы. Библ. 40 назв. Т. Бржевская

**5И408. Бром.** Kess-Liwkiewicz Jolanta. Brom. «Ochrona prasy», 1960, 15, № 8, 19—21 (польск.; рез. русск., англ.).—Описаны физ.-хим. свойства брома и способы хранения, транспортировки и переработки, а также необходимые защитные средства и методы первой помощи в случае отравления. Т. Черезова

**5И409. Иммунобиологическая реактивность как метод установления предельно допустимых концентраций вредно действующих химических веществ в воздухе помещений.** Навроцкий В. К. «Гигиена и санитария», 1960, № 6, 29—33 (рез. англ.).—Подопытных животных ежедневно по 2 часа в течение 4—8 месяцев подвергали воздействию CO (0,019—0,025 мг/л), SO<sub>2</sub> (0,018—0,022 мг/л), паров бензина (0,21—0,26 мг/л). I серия опытов ставилась на иммунизированных животных без отравления, II — одновременно иммунизация (II) и отравление, III — предварительное отравление в течение месяца и последующая II при продолжающемся отравлении. II проводилась внутривенно брюшнотифозной вакциной, содержащей 1,5 млрд. микробных тел в 1 мл, при первой II вводили 0,5 мл вакцины, при 2-й и 3-й — 0,8 мл. При отравлении CO установлено снижение титра агглютинации в 4—5 раз и снижение длительности высокого стояния агглютининов в 2 раза, при SO<sub>2</sub> — соответственно в 5—8 раз и 3—4 раза, при отравлении бензином в 4—5 раз и 2—3 раза. Отмечена устойчивость действия SO<sub>2</sub> и CO. Изменения титра компонента оказались незначительными. В морфологии крови и содержании белковых фракций крови во всех случаях изменений не обнаружено. Изменения гамма-глобулинов недоста-

верны. К концу отравления после 3-й II наблюдались накопление в крови ацетилхолина. Считают целесообразным применять метод определения иммунобиологич. реактивности при искусств. II для установления предельно допустимых конц-ий хим. в-в в воздухе рабочих помещений. Библ. 4 назв. Т. Бржевская

**5И410. Применение спектроскопического анализа для определения содержания окиси и двуокиси азота и двуокиси серы в промышленных отходящих газах.** Haagen-Smit A. J., Taylor Vincent D., Brunelle Margaret F. Spectroscopic analysis of industrial emissions for nitric oxide, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. «Internat. J. Air Pollut.», 1959, 2, № 2, 159—166 (англ.).—Описан аппарат для ИФ-спектроскопич. определения окислов N и SO<sub>2</sub> в дымовых газах с предварительной очисткой последних. Исследовано влияние присутствия CO<sub>2</sub> на определение конц-ии NO, CO на определение конц-ии NO и SO<sub>2</sub> и влияние SO<sub>2</sub> на определение конц-ии NO. Считают представляющим интерес изучение зависимости между т-рой пламени и образованием NO. Библ. 6 назв. Т. Рабинович

**5И411. Очистка газа в производстве суперфосфата.** Webb Robert L. Fume control in superphosphate manufacture. «Farm Chemicals», 1960, 13, № 7, 28—30 (англ.).—Процесс подкисления размолотой фосфоритной муки при произ-ве суперфосфата сопровождается выделением газообразного токсичного SiF<sub>4</sub> (I). 30—35% содержащегося в сырье F переходит в I, в зависимости от исходного содержания F и технологии произ-ва, конц-ия I в отходящих газах произ-ва суперфосфата колеблется в пределах 3,5—105 г/м<sup>3</sup>, в среднем ~35 г/м<sup>3</sup>. Кроме I газы содержат 0,2—0,4 г/м<sup>3</sup> твердых частиц сырья; т-ра газа составляет 60—70° и повышается иногда до 93°. Очистка газов от I производилась скрубберной промывкой. Однако, опыты такой очистки в США посредством полых камер с несколькими водораспыляющими форсунками были неудовлетворительными. В результате р-ции I с водой образовывались нерастворимые клейкие кремнистые осадки и агрессивная кремнефтористоводородная к-та (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), что приводило к забиванию форсунок и вентилятора, а также к коррозионному износу оборудования. Полное удовлетворительные результаты получены при очистке газов I посредством промывки в трубе Вентури эжекторного типа, в которой промывная вода распыляется под давлением одной форсунки перед конфузором трубы, при этом создается собственная тяга, что делает излишним применение вентилятора. Такая очистка производится в одну или две ступени, с установкой в последнем случае двух эжекторных труб Вентури последовательно. Степень очистки газа I при одной ступени 92% и при двух ступенях 97—98%. Нормальное отношение промывной жидкости к газу равно 4,5 л/м<sup>3</sup>, давление воды перед форсункой 2,8 атм. Избыточная тяга при двух последовательных трубах ~7 мм вод. ст., расход мощности ограничивается приводом насоса для рециркуляции промывной воды и равен 0,5—0,9 кВт на 1000 м<sup>3</sup>/час газа. В США работает 75 таких газоочистительных установок; в статье приводятся практич. рекомендации по их эксплуатации. Ю. Скорецкий

**5И412. Гигиеническое обследование завода по производству хроматов.** Suzuki Takeo, Ishikawa Kiyofumi, Hirokawa Tachio, Minagawa Yoji, Ichimori Wataru. «Косю эйсин канкю хококу, Bull. Inst. Public Health», 1959, 8, № 1, 39—50 (японск.; рез. англ.).—При гигиенич. обследовании з-да по произ-ву из руд биохроматов Na и K, хромового ангидрида и др. установлена высокая загрязненность: в воздухе курительной комнаты обнаружен Cr в конц-ии 1,22 мг/м<sup>3</sup>, в воздухе рабочей зоны в среднем 10,93 (1,19—210,1). Через 1 год после начала работы у 25% обследованных обнаружено изъязвление слизистой оболочки полости носа, в 8,3% случаев —

перфорация  
начала  
фич. рит  
наблюда  
работы  
у 37%  
легких  
подверг

И413.  
трата и  
на жив  
ни-т»,  
5И414

мышлен  
L. M.,  
zioni da  
di San  
№ 1-2,  
исследо  
тых в  
лом эм  
обследо  
эритро  
Считан  
женны  
рожно  
числе  
мыше  
5И415

200 ра  
J. S. C  
engine  
№ 2,  
ния р  
главн  
контак  
ни ма  
фолли  
(у 77

ной п  
своев  
точно  
чаев  
Устан  
имеет  
Для  
пред  
ских  
ной  
моноп  
разд  
5И

возду  
«Гиг  
мето  
кисл  
(I),  
рине  
дарт  
ные  
близ  
скоп  
соед  
со п  
Тол  
закл  
соч  
ной  
та.  
тол  
кол  
меж  
кон

перфорация носовой перегородки. Через 7 лет после начала работы соответственно у 5,6 и 50%. Гипертрофия ринит отмечен у 12,9%. Поражение полости носа наблюдалось более чем у 80% работающих со стажем работы  $\geq 7$  лет, перфорация носовой перегородки у 37% из общего числа работающих. Случаев рака легких не отмечено, однако работающие продолжают подвергаться рентгенографии легких. Библ. 12 назв.

Н. Соловьев  
И413. Изучение токсичности германиевого концентрата и четыреххлористого германия в эксперименте на животных. Кальсада И. Н. «Сб. тр. Одесск. мед. ин-та», 1959, [вып. 9] 183—186

И414. Отравления свинцом в керамической промышленности республики Сан-Марино. Dominici L. M., Micheloni F., Bigotto M. R. Le intossicazioni da piombo nell'industria ceramica della repubblica di San Marino. «Igiene e sanità pubblica», 1960, 16, № 1-2, 13—22 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—При исследовании периферич. крови у 300 рабочих, занятых в керамич. произ-ве и имеющих контакт с размолом эмали, содержащей до 30% солей Pb, у 29,99% обследованных обнаружена базофильная зернистость эритроцитов без клинич. симптомов интоксикации. Считают, что у этих рабочих может развиться выраженный сатурнизм. Рекомендованы меры предосторожности при работе со свинцовой эмалью, в том числе прибавление полисульфида калия к воде при мытье рук (по Гудлормелла).

Н. Соловьева  
И415. Масляный фолликулит. Обследование 200 рабочих машиностроительного завода. Finnie J. S. Oil folliculitis. A study of 200 men employed in an engineering factory. «Brit. J. Industr. Med.», 1960, 17, № 2, 130—140 (англ.).—При медицинском обследовании рабочих машиностроительного з-да у 200 человек, главным образом у токарей, имеющих ежедневный контакт с различными нефтепродуктами (смазочными материалами и др.), диагностирован масляный фолликулит (МФ) легкой (у 67 человек), средней (у 77) и тяжелой степени (у 56). Считают, что основной причиной возникновения МФ является отсутствие своевременной и тщательной очистки кожи, недостаточное соблюдение правил личной гигиены. В 74% случаев рабочие не пользовались защитными кремами. Установлено, что большое значение в этиологии МФ имеет продолжительность контакта масел с кожей. Для предупреждения МФ рекомендуется проведение предварительных и регулярных периодич. медицинских осмотров, предупреждение контакта незащищенной кожи с маслами, устройство соответствующих установок, изыскание смазок, не обладающих раздражающими свойствами.

Н. Шумская  
И416. Определение бензола, толуола и ксилола в воздухе при совместном присутствии. Качмар Е. Г. «Гигиена и санитария», 1960, № 5, 58—62.—В основу метода раздельного определения бензола, толуола и ксилола положена р-ция образования азосоединений (I), обладающих желто-коричневой окраской. I колориметрировались на электрофотоколориметре по стандартной шкале. Показано, что результаты, полученные при определении бензола по р-ции образования I, близки к результатам, полученным по методу Янковского (нитрование бензола, извлечение эфиром нитросоединения и колориметрич. определение последнего со щелочью в ацетоновой и эфирноацетоновой среде). Толуол определялся по р-ции получения I, которая заключается в восстановлении тринитротолуола и сочетании продуктов восстановления с диазотированной сульфанилмловой к-той. Получалось I желтого цвета. Стандартная шкала готовилась с содержанием толуола 0,01—0,05 мг в объеме 6,5 мл. Электрофотоколориметрирование показало прямую зависимость между нарастанием окрашивания и увеличением конц-ии. Для определения ксилола в присутствии бен-

зола и толуола не найдено подходящей р-ции, вследствие чего требовалось отделение последнего. Для этой цели использовался хроматографич. адсорбционный анализ. В качестве адсорбента применялся силикагель АСК. Изучались условия сорбции и десорбции бензола, толуола и ксилола (влияние т-ры, объема воздуха, пропускаемого через силикагель для вытеснения бензола, толуола и ксилола). Определение десорбируемых углеводородов проводили по методу Янковского путем образования I.

И. Леке  
И417. Ценность и применение тестов экспозиции. IX. Фенольный тест. Bardoděj Zdeněk. Hodnota a použití expozičních testů. IX. Fenolový test. «Českosl. hyg.», 1960, 5, № 1, 39—46 (чешск.; рез. русск., англ.).—Экспериментально установлено, что предельно допустимой конц-ии бензола (I) в воздухе (0,05 мг/л по чехословацким нормам) соответствует содержание фенола (II) в моче, выделенной в течение 8-часового рабочего дня, ~50 мг/л и неорганич. сульфатов не ниже 80%. В моче, взятой в конце рабочего дня, кол-во II было ~100 мг/л, неорганич. сульфатов 75%. При содержании в воздухе 0,02 мг/л II содержание II в моче в конце рабочего дня не должно превышать 70 мг/л. В моче рабочих, не соприкасающихся с II, обнаружено 0—25 мг/л II и 80—93% неорганич. сульфатов. II выделяли из мочи путем дистилляции с водяными парами и определяли фотометрически при помощи 4-аминоантипирина. Фенольный тест предлагается в качестве коллективного теста экспозиции на произ-ве I, II, крезола. Рекомендовано дополнение фенольного теста пробой на сульфаты. Библ. 17 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, № 18, 64883.

Т. Бржевская  
И418. Всасывание токсических веществ через кожу в промышленности. Malkinson Frederick D. Percutaneous absorption of toxic substances in industry. «Arch. Industr. Health», 1960, 21, № 2, 87—99 (англ.).—Установлено, что водо- и жирорастворимые токсич. в-ва (фенол и его производные, различные гормональные препараты, витамины D и K, свободные органич. основания, стрихнин, никотин), проникают через неповрежденный эпидермальный покров кожи. Электролиты и некоторые тяжелые металлы (напр., Hg) всасываются через кожу главным образом транс-фолликулярным путем. Проникновению ядов через кожу способствуют термич. и хим. ожоги, усиленное потоотделение (при этом лучше всасываются газо- и паробразные в-ва), обработка кожи р-рителями (бензол, спирт и др.). Приведены эксперим. данные о токсичности фосфорорганич. соединений (тетраэтилпиррофосфат, гексаэтилтетрафосфат, паратион и др.), хлорированных углеводородов (линдан,  $\gamma$ -изомер гексахлорциклопексана, ДДТ, CCL<sub>4</sub>), аминов (бензидин, анилин, нитроанилин), HCN, динитрофенола, гормонов, нитробензола, нитроглицерина, этиленхлоргидрина, мышьяковистой к-ты и радиоактивных в-в при поступлении через кожу. Считают, что путь проникновения промышленных в-в в организм через целую и поврежденную кожу занимает по важности и распространенности второе место после ингаляции. Подчеркивается необходимость разработки эффективных защитных средств для кожных покровов. Библ. 123 назв.

Н. Шумская  
И419. К методике определения трихлорбензола в воде и установление его растворимости. Мелещенко К. Ф. «Гигиена и санитария», 1960, № 5, 54—57.—Для проведения санитарного надзора за водоемами, в которые попадает широко применяемый в про-сти трихлорбензол, (I) необходимы новые методы колич. определения I в воде. Методов определения хлорорганич. соединений в воде не существует. Изучен ряд методов, разработанных для определения хлорорганич. соединений в воздухе производственных помещений. На основе изучения выбран титриметрич. (йодомет-

рич.) метод определения малых кол-в хлорорганич. соединений в воздухе, который модифицирован для определения I в воде. Чувствительность метода для трихлорбензола — 30 мг в исследуемой пробе. Точность 8%. Определение I в присутствии других хлорорганич. соединений требует спец. изучения. Установлено, что растворимость I в воде составляет 30 мг/л. Насыщение наступает через 5 суток.

И. Лекае

5И420. Определение окиси этилена в воздухе производственных помещений. Гронсберг Е. Ш. «Хим. пром-сть», 1960, № 2, 162—163.—Разработан метод определения окиси этилена (I), основанный на гидратации ее до этиленгликоля, окислении этиленгликоля йодной к-той до формальдегида и определение последнего в присутствии фуксинсернистого реактива. Чувствительность определения 0,005 мг I. При больших конц-ях I отбор проб производят в 1-л бутылки, куда потом заливают 10 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ . Через 30 мин. пробу анализируют. При малых конц-ях I анализируемый воздух протягивают со скоростью 20 л/час через два поглотителя. Применение конц. р-ров  $H_2SO_4$  (2 мл 40% в первом поглотителе и 2 мл 20% — во втором) позволяет увеличить скорость отбора проб. Дальнейшее увеличение конц-и  $H_2SO_4$  отражается на чувствительности колориметрич. определения. Для анализа берут половину содержимого первого поглотителя и содержимое второго поглотителя. Одновременно готовят шкалу стандартных р-ров. Во все пробирки добавляют 0,5 мл 3%-ного р-ра  $NaJO_4$  в 10%-ной  $H_2SO_4$ . Перемешивают и оставляют на 30 мин. при  $-20^\circ$ . Избыток периодита восстанавливается 10%-ным р-ром  $Na_2SO_3$  до исчезновения желтой окраски. Затем добавляют по 1 мл фуксинсернистого реактива и колориметрируют, пользуясь шкалой стандартных р-ров. Метод в присутствии этиленгликоля не является избирательным для I.

И. Лекае

5И421. Раздельное определение циклогексана и циклогексаноксима в водных растворах и воздухе. Масленников А. С. «Ж. аналит. химии», 1960, 15, № 3, 376—377 (рез. англ.).—Существующие методы пригодны для раздельного определения циклогексана (I) и циклогексаноксима (II). Учитывая способность II быстро и количественно деоксимироваться в I, а в ряде случаев, практически почти совсем не подвергаться этому процессу, можно, пользуясь р-цией образования азокрасителя при сочетании I с солью диазония Н-к-ты, проводить раздельное определение I и II. Раздельное определение может выполняться обычным фотометрич. или колориметрич. титрованием стандартными р-рами азокрасителя. Ошибка определения микрограммовых кол-в I не превышает 10% и II — в пределах 13%.

И. Лекае

5И422. Дерматиты, возникающие при контакте с формальдегидом. I. Простой метод определения малых количеств формальдегида. Blohm Sven-Gosta. Formaldehyde contact dermatitis. I. A simple method for determination of small amounts of formaldehyde. «Acta dermat. venerol.», 1959, 39, № 6, 450—453 (англ.; рез. франц., нем., исп.).—Описан простой метод определения формальдегида (I), основанный на р-ции взаимодействия I с хромотроповой к-той (II). Метод не требует применения сложной аппаратуры и может быть использован для определения малых кол-в I в воздухе, а также в любом материале, в частности, в одежде, без повреждения последней. Указано, что р-р II в конц.  $H_2SO_4$  может сохраняться в течение 3 лет.

Н. Шумская

5И423. Дерматиты в промышленности. Нарушения функции кожи у людей, работающих в производстве охлаждающих масел. Schweisheimer W. Dermatitis in industry. Cutting oils and skin trouble — recent observations. «Perfum. and Essent. Oil Rec.», 1960, 51, № 4, 186—187 (англ.).—Обсуждаются вопросы, связанные с появлением дерматитов у людей, работающих

на различных производствах и (в частности, в производстве охлаждающих масел) и меры, предупреждающие возникновение дерматитов (защитные мази и др.). Т. В.

5И424. Профессиональные заболевания при производстве пластических материалов. Desoille H. La medicina del lavoro nell'industria delle materie plastiche. «Folia med.», 1960, 43, № 3, 193—204 (итал.; рез. франц., англ.).—Обзор. Рассмотрены правила техники безопасности при получении полимеров, приведена классификация пластич. материалов. Считают, что пожары в произ-ве пластмасс представляют реальную опасность (приведено несколько случаев, сопровождавшихся человеческими жертвами), в то время как серьезные отравления исключены, при условии соблюдения необходимых мер предосторожности.

Н. Соловьева

5И425. Вопросы чистоты атмосферы и промышленных загрязнений. Jerie Jan. Aktiv vědců o otázkách čistoty ovzduší a průmyslových exhalací. «Věstn. CSAV», 1960, 69, № 1, 88—97 (чешск.).—Рассмотрены источники роста промышленных загрязнений атмосферы и возможность технич. решения проблемы снижения загрязнения атмосферы.

В. Елинек

5И426. Проблемы воздухоочистки. Boie Werner. Probleme der Luftreinhaltung. «Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Math., Phys. und Techn.», 1960, № 1, 30 S., ill. (нем.).

5И427. Обезвреживание атмосферы на установках коксования. Эрлих Б. М. «Нефтяники», 1960, № 6, 27.—Дается схема усовершенствованного устройства по задержанию углеводородов на установках коксования. Пары воды и углеводородов, пройдя бачок парфинистых выделений, поступают не в вытяжную трубу, как обычно, а в орошаемую водой отбойную колонку, где конденсируются и вместе с водой сбрасываются в канализацию.

Т. Черезова

5И428. Проблемы борьбы с промышленной пылью. Taylor George J. Are industrial dust problems increasing? «Safety Maintain.», 1960, 120, № 1, 30—32 (англ.).—Проблемы борьбы с пылением в пром-сти все еще преобладают в деятельности органов здравоохранения и гигиены труда. Хотя и в значительно меньшем, чем прежде числе, но продолжают отмечаться явления профессиональных заболеваний силикозом, азбестозом, фиброзом и т. п. Возникают также неизвестные ранее новые источники токсич. пыления, напр., в пром-сти пластмасс, произ-ве борных продуктов, синтетич. смол и др. Отмечаются случаи, когда усовершенствование систем аспирации и методов контроля за пылением внутри производственных помещений вызывает повышенное загрязнение атмосферного воздуха на прилегающей к предприятию территории. Ю. Скорейкий

5И429. Подавление и предотвращение пылевых выбросов. Hamilton R. J. Dust control and prevention. «Chem. and Process Engng», 1960, 41, № 8, 331, 333, 335—338 (англ.).—Рассматриваются свойства пыли, связанные с ее образованием: пределы размеров взвешенных частиц (0,1—100 м) при скорости свободного падения (0,001—25 см/сек); расстояние разбрасывания  $d$  в зависимости от размеров и начальной скорости выброса частиц. Величина  $d$  определяется выражением:  $d = 2r^2 \rho v / 9\eta$ , где  $r$  — радиус частицы,  $\rho$  — плотность,  $v$  — начальная скорость,  $\eta$  — вязкость среды. Сообщаются рекомендации по стадиям борьбы с пылью: а) уменьшение пылеобразования при вращательном бурении путем повышения давления на бур; б) устройство желобов и местных укрытий при перевалке транспортируемых измельченных материалов; в) подавление пыления подачей воды или амульсии в рабочую зону; г) соблюдение требуемых «скоростей захвата» при аспирации выделений в разных процессах (0,25 м/сек при испарении 0,5—1 м/сек при окраске, 2,5—10 м/сек при шлифовке); д) выбор способов очи-



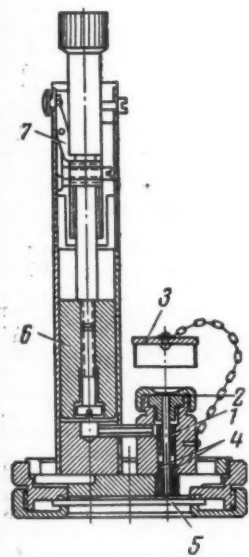
сти запыленного аспирационного воздуха при выбросе в атмосферу (циклоны, скрубберы) и при рециркуляции (тканевые, бумажные и электрич. фильтры).

Ю. Скорецкий

**5И430. Механический способ очистки сушильных камер катализаторных фабрик.** Фридман Е. Е., «Тр. Всес. и.-и. ин-т по техн. безопасн. в нефт. пром-сти», 1959, вып. 12, 121—125.—Предложен механич. способ очистки сушильных камер от пыли и отходов катализатора (содержащего до 80% окиси кремния) взамен ручного способа. Приспособление состоит из тележки с двумя скребками, совершающей с помощью электролебедки с автоматич. переключающим устройством возвратно-поступательные движения по рельсам, расположенным вдоль камеры. Скребки связаны с тележкой шарнирно и работают лишь при ее движении к разгрузочному бункеру. При ширине сушильной камеры 2500 мм, ширина скребков составляет 2350 мм, высота 250 мм, а расстояние между рельсами 2200 мм. Зазор между полом и скребками равен 25—30 мм. Скорость движения тележки 3,7 м/мин. Собранные отходы подаются с помощью пневмотранспортера на регенерацию. Устройство было испытано на одном из бакинских з-дов. Одновременно показано, что для уменьшения кол-ва мелочи и пыли, попадающей под конвейерную ленту, необходимо точное соблюдение технологич. режима формовки, контроль за фракционным составом сырых шариков катализатора и относительной влажностью паравоздушной смеси в сушильной камере.

В. Сильковский

**5И431. Пылевые измерения посредством нового кониметра HS.** Hess W. Die Staubmessung mit dem neuen Konimeter HS. «Technica (Suisse)», 1960, 9, № 11, 649—653 (нем.).—Новый кониметр HS, разработанный в ин-те пылевых исследований (Бонн), отличается конич. формой всасывающего сопла, спец. устройством отсасывающего канала и точностью и постоянством в установке расстояния между поверхностью предметного стекла и выходным отверстием сопла. Воздух засасывается в прибор через сопло 1 длиной 36 мм, пройдя предварительно через сито 2 с размером ячеек 60 м. В нерабочем состоянии всасывающее отверстие перекрывается крышкой 3. После выхода из сопла воздух совершает резкий поворот на 180° и удаляется по отсасывающему каналу 4, причем пылевые частицы ударяются о поверхность предметного стекла 5, покрытого вязким составом, и задерживаются на нем. Вакуум создается посредством поршня 6, ход которого рассчитан на производи-



тельность 2,5 или 5 мл. Рабочий ход поршня осуществляется пружиной, освобождаемой нажатием на пускатель 7. Поворотный предметный столик прибора рассчитан на 36 проб, которые могут быть рассмотрены посредством вмонтированного в прибор микроскопа (на рис. не показан). Окуляр микроскопа снабжен сеткой, сторона квадрата которого равна 60 м. Кроме того через середину поля зрения проектируются две пересекающиеся прямые, образующие секторы по 18°.

Подсчет частиц ведется внутри этих двух секторов, после чего результат умножается на 10. Одна из пересекающихся линий — двойная, с зазором равным 5 м для облегчения измерения размеров частиц. Поверхность предметного стекла смачивается р-ром 2 г жидкого вазелина в 100 мл ксилола. Избытку жидкости дается возможность стечь и, после испарения ксилола, операция повторяется еще раз. Приводятся данные сравнения результатов анализа, полученных параллельно кониметром и термопреципитатором, которые свидетельствуют об удовлетворительной полноте осаждения пыли в кониметре. Библ. 16 назв. А. Пирумов

**5И432. Измерение концентрации взвешенной пыли в воздухе чугунолитейных посредством прибора «Хекс-лет».** Higgins R. I., Dewell P. The measurement of airborne dust concentration in iron-foundries using the Hexlet dust sampler. «B. C. I. R. A. Journal», 1960, 8, № 3, 425—436 (англ.).—Прибор (П) был разработан и использован первоначально для отбора проб запыленности воздуха в угольных шахтах при изучении заболеваний пневмокониозом. П представляет собой автономный переносный инструмент длиной ~0,5 м и весом ~5,5 кг, состоящий из четырех основных частей: 1) горизонтального гравитационного сепаратора крупных фракций пыли (> 7 м); 2) предельной диафрагмы, регулирующей постоянство объема в 100 л/мин отсасываемой пробы воздуха; 3) фильтрующего патрона, улавливающего только те фракции пыли (< 7 м), которые могут проникнуть в легкие; 4) эжектора для отсоса пробы, действующего от баллона сжатого воздуха (может быть заменен вакуум-насосом). Приведены чертежи, фото и описание устройства и принципа действия П и образцы микрофотографий проб пыли.

Ю. Скорецкий

**5И433. Выбросы летучей золы. Часть I. Пример эффективной золоулавливающей установки.** Maneger Frank. Fly ash emission. Part I. An example of an actual collector installation. «Nat. Engr», 1960, 64, № 5, 34—35 (англ.).—Приведен пример подсчета эффективности золоулавливающей установки и величины конечного выброса пыли в атмосферу при очистке от летучей золы (ЛЗ) дымовых газов парового котла, работающего на пылеугольном топливе. Допустимой нормой содержания ЛЗ в газах на выходе из устья дымовой трубы принята концентрация в 0,25—0,5 г/м³. Объем дымовых газов 470 000 м³/час, т-ра газов 190°, содержание ЛЗ в газах до очистки ~5 г/м³. Дисперсный состав ЛЗ (в %): < 10 м 30; 10—30 м 30; > 30 м 40. Улавливание ЛЗ производится с помощью двух параллельных циклонов, эффективность которых определена равной 92%, при перепаде давления газа ~25 мм рт. ст. Гарантийная остаточная запыленность дымовых газов на выходе из циклонов равна ~0,5 г/м³.

Ю. Скорецкий

**5И434. Обзор высокоэффективных воздушных фильтров.** Ингл В сб.: «Горячие лабор. и их оборуд.». М., Атомиздат, 1960, 332—338.—Обычные воздушные фильтры (Ф) недостаточны для обеспечения почти полного удаления частиц микроскопич. размеров. Для решения проблемы очистки использовались несколько типов воздухоочистительных устройств: 1. плотные подземные Ф на песчаной основе. Они могут быть любой требуемой эффективности, но обладают высоким сопротивлением и стоимостью их значительна. 2. Электростатич. фильтры. Применяются при малом кол-ве загрязнений. При особо строгих требованиях не применимы, так как они обладают низкой эффективностью и сложны в эксплуатации. 3. Тонковолокнистые Ф из стеклянных плит, применимы для средней очистки. 4. Ф из целлюлозной бумаги небольшой производительности. Ф улавливают очень мелкие частицы, способны очищаться при погружении в масло, но механически не прочны. Наиболее эффективным Ф является абсолютный воздушный Ф АЕС фирмы «Кэм-

бридж», он применяется главным образом в системе приточной вентиляции. Действие таких Ф зависит от размера волокон. Применение асбестовых или очень тонких стеклянных волокон значительно повышает эффективность удаления частиц микроскопич. размеров без увеличения сопротивления. В четыре раза производительнее такого Ф новый, стекло-асбестовый комбинированный абсолютный Ф. Для увеличения срока службы абсолютных Ф рекомендуется предварительная очистка, позволяющая работать Ф непрерывно в течение 1—5 лет.

И. Лекас  
5И435. Техника лабораторной вентиляции. Vaggett James C. *Techniques of laboratory ventilation*. «Safety Mainten.», 1960, 119, № 1, 28—32 (англ.).—Лобовая скорость воздуха в вытяжном шкафу составляет 0,8—1,0 м/сек для в-в высокой токсичности. При использовании в лаборатории перчаточных боксов мин. объем отсасываемого воздуха на один бокс составляет 35—50 м³/час, при скорости подсоса воздуха в любом отверстии не ниже 0,25 м/сек. В случае манипулирования в таких ящиках с радиоактивными материалами — на отсосе воздуха из ящика должен быть установлен надежный фильтр. Расчетные скорости потока в воздуховодах принимаются равными 18—23 м/сек, при наличии в воздухе взвешенных частиц, и минимум 10 м/сек, при отсасывании чистых паров и газов.

Ю. Скорецкий  
5И436. Об очистке вентиляционного воздуха в высокопроизводитель. Рыбички З. «Хим. волокна», 1960, № 3, 46—47.—Исследуются эффективность и экономичность четырех методов очистки вентиляционного воздуха от H<sub>2</sub>S и CS<sub>2</sub>. 1) Абсорбция H<sub>2</sub>S в щел. колонне, работающей на р-ре NaOH с конц-ией 60—80 г/л. Степень очистки 50—60%; в колонне получается р-р Na<sub>2</sub>S, используемый лишь частично. Метод не экономичен вследствие высокой стоимости NaOH, больших габаритов колонн и малых скоростей воздуха в колонне. 2) Абсорбция H<sub>2</sub>S в колонне, работающей на 10% взвеси лаутамассы в содовом р-ре, имеющем pH 9. Состав лаутамассы (в %): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,4; CaO 2,1; TiO<sub>2</sub> 4,6, вода и примеси 32,9. При скорости воздуха 1,5—2,5 м/сек и высоте колонны ~10 м эффективность абсорбции H<sub>2</sub>S равна 90—97%, при остаточном содержании H<sub>2</sub>S ~10 мг/м³. В колоннах получается паста с 30—35% сухого в-ва, содержащего 45—50% серы. Эксплуатация этих колонн значительно дешевле щелочных, начальная стоимость примерно одинакова. 3) Абсорбция H<sub>2</sub>S в колоннах с лимонитной рудой (по данным установок в ФРГ). Применяются последовательно 2 колонны по 40 полок, заполненных 190 т руды влажностью 45%. При входной конц-ии H<sub>2</sub>S 1,1 г/м³ степень очистки равна 95—97%, и остаточное содержание H<sub>2</sub>S в воздухе составляет 40 мг/м³ при скорости газов в колонне 0,4 м/сек и 10 мг/м³ при скорости 0,1 м/сек. Абсорбционный цикл длится 3 месяца, выгруженная руда используется как сырье, содержащее серу. 4) Адсорбция CS<sub>2</sub> активированным углем. Метод рентабелен при конц-ии CS<sub>2</sub> в воздухе ≤ 4—5 г/м³ и предварительном удалении из воздуха H<sub>2</sub>S до содержания < 10 мг/м³. CS<sub>2</sub> десорбируется из угля водяным паром и снова используется в произ-ве. Ю. Скорецкий

5И437. Некоторые рекомендации по вентиляции красильных цехов волокон суконных комбинатов. Солдаткин М. Т., Потапов М. А., Шимкевич С. К. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-та», 1959, вып. 74, 38—47.—Проведены исследования по вентиляции красильных цехов Минского тонкосуконного комбината. Приведены ф-лы для расчета кол-ва испаряющейся влаги по данным различных исследований. Даны рекомендации по проектированию вентиляционных систем. Вибл. 11 назв.

И. Лекас  
5И438. Вентиляция газовых компрессорных станций на нефтегазоперерабатывающих заводах. Данишевский Б. Ю. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безо-

пасн. М-ва нефт. пром-сти АзербССР», 1959, вып. 11, 116—123.—Общеобменная приточно-вытяжная вентиляция на нефтезаводских газовых компрессорных станциях неэффективна. Показано, что снижение конц-ии вредных выделений до санитарной нормы (0,3 мг/л) может быть легко достигнуто путем применения местной вытяжки от основных очагов выделений, которыми являются сальники обонх цилиндров высокого давления и картер газомотора. Для осуществления микроотсоса газа в сальниках растачивают первую из манжет таким образом, чтобы при закладке ее на место образовалась кольцевая камера, которая соединяется с трубопроводом (диам. 12 мм), сваренным в привертный коллектор первой ступени сжатия. Разрежение в коллекторе составляет 17—20 мм рт. ст. Эта система обеспечивает отсос 18—25 кг газа в 1 час и позволяет возвращать выделяющиеся газы обратно в компрессор. Местная вытяжка из картеров газомоторов осуществляется через штуцеры (диам. 50 мм), установленные на верхних обшивных листах картера, через соединительные трубопроводы и коллектор с помощью центробежного вентилятора. Разрежение в картерах составляет 11—15 мм рт. ст. Расход воздуха на местные отсосы достигает 120 м³/час, а попутный унос масла — 1 кг/сутки на одну машину. Отработанный воздух выводится через выхлопную шахту на высоту 12 м. Показано, что система местных отсосов, полностью обеспечивая создание санитарных норм, требует в 9 раз меньше первоначальных затрат и в 7 раз меньше затрат на электроэнергию и пар, чем общеобменная вентиляция.

Ю. Синьковский  
5И439. Основы кондиционирования воздуха. Walter Leo. *Principles of air conditioning*. «Fibres and Plast.», 1960, 21, № 9, 266—270 (англ.).—Проблемы вентиляции здания: 1) вопрос о главных загрязнителях (3) воздуха; 2) уменьшение содержания 3 до степени безвредности воздуха; 3) места, откуда удаляются 3; 4) локализация действительного источника 3 воздуха. Рассматриваются способы кондиционирования с фильтрацией воздуха и поддержанием заданных уровней т-ры и влажности последнего. В том числе: методы измерения влажности воздуха и аппаратура для его подсушивания путем оросительного и поверхностного охлаждения; центральные станции и индивидуальные агрегаты кондиционирования; способы автоматич. контроля за т-рой и влажностью воздуха; рассмотрение заданий при проектировании систем промышленной вентиляции и кондиционирования воздуха.

Ю. Скорецкий  
5И440. Система кондиционирования воздуха.—Air conditioning system. «Chem. Process. (Engl.)», 1960, 6, № 8, 20—21 (англ.).—В Манчестере сооружена лаборатория, предназначенная для определения свойств Ве, разработки техники произ-ва и обработки изделий из Ве, а также изготовления прототипов бериллиевых деталей ядерных реакторов. Ввиду высокой токсичности пыли металлич. Ве и его соединений, вызывающей при вдыхании хронич. заболевания грудной клетки и кожного покрова, в лаборатории приняты меры защиты персонала. К входу и выходу примыкает особое помещение, служащее воздушным плюсом и состоящее из двух отделений: 1) раздевалки с двумя комплектами индивидуальных шкафов для обычной и рабочей одежды; 2) душа и санузла. Обязательна полная смена персоналом одежды при входе и выходе, душ после работы и т. д. Здание лаборатории полностью воздухонепроницаемо, входящий и выходящий воздух фильтруется. Вентилируется помещение подогретым воздухом, с раздачи через отверстия в потолке. Приточный вентилятор, калорифер и входная батарея из 18 воздушных фильтров установлены в пристройке. Вытяжной вентилятор и выходные воздушные фильтры установлены в небольшом флигеле на северной стороне лаборатории. Вытяжной воздух очи-

щается дважды: 1) в установленном на крыше электрофильтре «Трион», служащем первой ступенью, 2) в батарее из 8 «абсолютных» фильтров, служащих второй ступенью. Предельно допустимая концентрация в воздухе внутри лаборатории  $2 \text{ мкг/м}^3$ , снаружи  $0,01 \text{ мкг/м}^3$ . Ю. Скореецкий

**5И441.** Установка кондиционирования воздуха для горячих пищевых цехов. Антонцева Л. «Холодильн. техника», 1960, № 3, 32—34 (рез. англ.).—Описана опытная установка воздушного душа над фиксированным рабочим местом в вафельном цехе Московского холодильника им. А. И. Микояна, позволяющая поддерживать на рабочем месте  $t_{\text{ру}} 18-20^\circ$  в течение всего года. И. Лекае

**5И442.** Поведение кирпичных сооружений в условиях пожара. Kieslinger A. Verhalten von Ziegelmauerwerk im Schadenfeuer. «Ziegelindustrie», 1960, 13, № 15, 527—530 (нем.).—Описаны повреждения кирпичных и природных силикатных строительных материалов (СМ), вызванные пожарами монументальных сооружений в Берлине, Мюнхене, Вене и др. городах. В результате исследования повреждений установлено, что природные СМ подвергаются более сильному разрушению при воздействии огня нежели глиняный кирпич, что объясняется более пористой структурой последнего. Выдвигается теория возникновения повреждений, заключающаяся в значительных напряжениях, создающихся в СМ при воздействии высоких  $t_{\text{р}}$  с быстрым их подъемом. Приведены стандартные кривые подъема  $t_{\text{р}}$  при испытании СМ на огнеустойчивость. Приведены фото, изображающие разрушения от пожаров различных сооружений в зависимости от примененных СМ. Д. Шапиро

**5И443.** Способ очистки коммуникаций промышленных воздушных компрессорных установок растворами синтетических моющих средств. Вайнштейн Г. Р., Пашаев А. Г. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопасн. М-ва нефт. пром-сти АзербССР», 1959, вып. 11, 68—77. Результаты испытания применимости отечественных моющих средств (ОП-7, ОП-10, техник. сульфанола, ДС, азолит) для удаления с внутренних поверхностей воздухопроводов воздушных компрессорных установок отложений масел, склонных к самовоспламенению. Целью испытания явилось выявление нового моющего средства, способного заменить малоэффективный р-р NaOH, оказывающей к тому же катализирующее действие на самовоспламенение отложений масла. Предварительные испытания показали, что неионогенные моющие средства ОП-7 и ОП-10 и анионогенное — сульфанола имеют наименьшее поверхностное натяжение на границе раздела с воздухом, однако сульфанола превосходит все исследуемые образцы по эмульгирующей, пенообразующей и моющей способностям; 2- и 3%-ные р-ры сульфанола, подаваемые в распыленном состоянии с помощью воздуха. Целиком удаляли отложения масла из воздухопровода длиной 150 м. Установка для нагнетания промывающего р-ра в очищаемые трубопроводы состоит из плунжерного насоса форсунок, редуктора и бака. Показано, что сульфанола не оказывает каталитич. действия на самовоспламенение масла и отложение масла. Очистка коммуникаций сульфанола обладает следующими преимуществами по сравнению с протравкой их р-ром NaOH: возможностью проведения очистки без отключения компрессорной установки, с выведением моющего р-ра в конце очищаемого участка; меньшей длительностью очистки; отсутствием операции промывки водой после очистки; исключением опасности получения ожогов рабочим персоналом, а также ликвидации трудоемких вспомогательных операций. В. Синьковский

**5И444.** Очистка атмосферного воздуха. Schütz H. Schutz vor Staubschäden — eine Forderung unserer Zeit, «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 67, 23—25 (нем.).—Рассматриваются основные виды пылеуловителей, циклоны, матерчатые, мокрые и электрические, пылеуловители и фильтры для очистки атмосферного воздуха, подаваемого системами приточной вентиляции, воздушного отопления и кондиционирования воздуха (масляные, волокнистые и из активированного угля). Отмечается, что в рулонных волокнистых фильтрах применяется стекловолокнистый материал, изготовляемый в ФРГ, который обладает эластичностью, причем плотность укладки волокон повышается в направлении фильтрации, в целях сочетания высокой эффективности с достаточной пылеемкостью. В нормальных условиях продолжительность работы рудона — 1 год. А. Пирумов

**5И445.** Принятие максимальных предосторожностей при осуществлении нового процесса. — New process gets ultimate safeguards. «Chem. Engng», 1960, 67, № 15, 68, 70, 72 (англ.).—Приводится описание процесса производства окисей двухатомных радикалов (эпоксидов) (I), свойств некоторых промежуточных продуктов и мер предосторожности на новой установке по синтезу I. В процессе синтеза, состоящем из 2 основных этапов: окисления ацетальдегида до надуксусной к-ты и взаимодействия последней с олефинами с получением I — наибольшую опасность представляет надуксусная к-та, склонная к экзотермич. разложению и к детонации, а также бурно реагирующая с ацетальдегидом. К основным мероприятиям относятся: расположение аппаратуры в специально оборудованных камерах с бетонными стенами; размещение пульта управления в комнате, расположенной на расстоянии 30 м от камеры; наличие сигнальных систем, отмечающих любые отклонения от нормального протекания процесса; возможность быстрой остановки процесса и отключения отдельных аппаратов и т. п. В аварийных случаях содержание аппаратов может быть автоматич. сброшено по подземным коммуникациям в резервуар, расположенный на 1,35 м ниже уровня рабочих камер. В. Синьковский

**5И446.** Взрывоопасность горючих смесей паров и газов с воздухом. VIII. О скорости реакции сгорания в граничных условиях в зависимости от температуры. Pilc Aleksander, Przetakiewicz Magdalen. Niebezpieczeństwo wybuchów palnych par i gazów z powietrzem. VIII. O temperaturowej szybkości reakcji spalania w warunkach granicznych — ciąg dalszy. «Przem. chem.», 1960, 39, № 7, 452—455 (польск.; рез. русск., англ.).—Рассматривается упомянутое у-ние температурной скорости сгорания смесей: горючий газ — воздух в граничных условиях. Приводятся табличные данные и графики параметров взрывного сгорания смесей воздуха с  $\text{CH}_4$  и  $\text{CS}_2$ , вычисленные для различных периодов р-ции. Анализ большого числа расчетных точек, кривые хода  $t_{\text{р}}$  и скорости р-ции лучше характеризуют механизм взрывного сгорания в предельных условиях, чем данные, приведенные в части VII (см. РЖХим, 1960, № 20, 80308).

**5И447.** Опасности взрыва вследствие электрической зарядки пластмассовой тары. Heidelberg E., Schön G. Explosionsgefahren durch elektrostatische Aufladung von Kunststoffbehältern. «Berufsgenossenschaft», 1960, № 7, 265—267 (нем.).—Рассматриваются условия воспламенения взрывоопасных смесей (ВС) при разрядах при приближении электростатически заряженной пластмассы к проводнику. Наряду с опасностью воспламенения ВС при транспортировке и хранении в пластмассовой таре из-за трения наружных стенок последней, имеется также опасность разрядки при поднятии тары с подставки, при ее опорожнении, наполнении заряженным продуктом, от электростатич. индукции изолированных проводников при их приближении к заряженной таре. Замена металлич. и стеклянной тары на пластмассовую должна производиться со следующими ограничениями: для горючих жид-



костей т. всп.  $< 21^\circ$  до 5 л; для прочих горючих жидкостей с т. всп.  $21^\circ - 100^\circ$  можно применять тару емкостью до 60 л, при ее достаточной хим. стойкости и механич. прочности. Замена металлич. сосудов большей емкости на пластмассовые нецелесообразна из-за меньшей огнестойкости последних. Л. Фрейдкин

**5И448.** Опасность газовых взрывов на газовых предприятиях. Weinmann Gottfried. Gefahren der Gasexplosionen in den Glashütten. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 11, 326—329 (нем.).—Предупреждение газовых взрывов возможно при исключении возможности образования взрывчатых смесей в газовых коммуникациях вследствие неправильного регулирования и переключения потоков горючего газа, воздуха и отходящих газов. Рассматриваются условия образования взрывчатых смесей в системе коммуникаций. Я. Дозорец

**5И449.** Вопросы безопасности при устройстве и эксплуатации газовых компрессорных станций нефтегазоперерабатывающих заводов. Пашаев А. Г., Ермакова А. С. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопасности. М-ва нефт. пром-сти АзербССР», 1959, вып. 11, 78—85.—Результаты работ по технике безопасности, проведенных на компрессорных станциях (С) нефтеперерабатывающих э-дов Баку и Грозного, работающих на газе каталитич. крекинга. Этот газ представляет значительную опасность как в результате образования взрывчатых смесей (нижний предел взрываемости 1,7—2,7%, верхний 8,8—11,4%), так и вследствие токсичности. Отмечены недостатки, связанные с конструкцией узлов основного и вспомогательного оборудования и его расположения на С: возможность попадания газового конденсата в приемные клапаны и цилиндр компрессора; повреждение оборудования вследствие вибрации трубопроводов; утечка токсичных и взрывных газов через негерметич. сальниковые уплотнения; неудовлетворительная работа существующих маслоотделителей. Рекомендованы мероприятия по устранению недостатков: удлинение приемной линии, идущей к компрессорам; расположение запорной арматуры и пусковых воздушных баллонов вне здания С; вынесение пусковых воздушных компрессоров в отдельное помещение, расположенное не ближе 10 м от С; создание на выкидной линии цилиндров компрессора буферной емкости; использование плавных сопряжений трубопроводов; применение приемного коллектора с объемом, превышающим объем питающихся от него цилиндров не менее, чем в 10 раз; установка местных отсосов у корбков сальников и т. д. В. Синьковский

**5И450.** Материалы к токсикологии некоторых сложных эфиров (о задержке и превращениях в организме сложных эфиров винилового спирта). Филов В. А. Автореф. дисс. канд. биол. н., Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-т, Л., 1960

**5И451.** Фильтрующее устройство, задерживающее окись углерода, с наполнителем, содержащим перманганат серебра. Porek Ladislav. Filtrační zařízení proti kyslíčniku uhelnatému s náplní obsahující manganistan stříbrný. Чехосл. пат. 91945, 15.09.59.—При больших конц-ях СО в воздухе, проходящем через фильтр, последний быстро нагревается вследствие выделения тепла при р-ции окисления  $\text{CO AgMnO}_4$  (I). Разогрев фильтра может вызвать разложение I и просок СО. Предлагается улучшенное устройство фильтра, состоящего из 2 связанных между собой отделений, наполнитель которых содержит I и добавки катализаторов. В соединении, связывающем оба отделения, помещен индикатор (Pd-соль) на СО; между 1-м отделением фильтрата и индикаторным устройством установлен холодильник. Воздух после 1-го отделения фильтра

охлаждается, проходит индикаторное устройство, затем 2-е отделение фильтра и выходит уже не содержащим вредных примесей. В. Елинин

**5И452.** Вибрационный наполнитель фильтров. Porek Ladislav, Bauer Miroslav. Чехосл. пат. 88161, 15.01.59.—Предлагается способ наполнения фильтров, основанный на принципе вибрационных импульсов, сообщаемых коробу с наполнителем. Источником вибрации является спец. электромотор, укрепленный или непосредственно на коробе фильтра, или (для больших фильтров) на вибрационной плите, в вырезе которой установлен фильтр. Мотор может быть скреплен с фильтром как при горизонтальном, так и при вертикальном положении ротора мотора. Короб фильтра или вибрационную плиту соединяют с мотором через пружинящую подкладку. В. Елинин

**5И453.** Припособление для безопасного удаления вредных газов из аппаратов, находящихся под высоким давлением. Richter Ernst. Vorrichtung zum gefahrlosen Abblasen von schädlichen Gasen aus unter Überdruck stehenden Apparaten. [Borsig. A.-G.] Пат. ФРГ 1049831, 13.08.59.—Предлагается автоматич. устройство для удаления и обезвреживания промышленных отходящих газов из аппаратов, находящихся под давлением, путем абсорбирования их жидкостью и последующим удалением этой жидкости. З. Камальдинова

**5И454.** Способ определения микроколичеств хлора в воздухе. Быков Е. П., Панкова А. К., Хлыстов А. П., Степючкина М. Н. Авт. св. СССР 127070, 10.03.60.—Новый способ определения микроколичеств хлора в воздухе отличается тем, что поглощение хлора производят сухой бумажной лентой, пропитанной р-ром холин йодида в метилом спирте. Определение производят колориметрированием по стандартным р-рам, изготовленным из р-ров фуксина в 0,005 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Стандартные р-ры йода в 1% холинйодида устойчивы в течение месяца. И. Лекае

**5И455.** Определение содержания йода в воде. Новиков Г. В. «Гигиена и санитария», 1960, № 5, 62—64.—Определение йода в воде по модифицированному Драгомировой методу Фелленберга громоздко и дает потери на стадии сожжения и экстракции. Описанный в данной работе метод основан на применении оригинальных реактивов, установлен в результате экспериментов и является обобщением некоторых предложений отечественных и зарубежных авторов. Метод дает возможность открыть в образце 1 мг йода и более. Определение данным методом проводится в значительно меньшее время, чем при сухом сожжении и многократной экстракции. И. Лекае

См. также: Токсичность 1,2-дихлорэтана 5С1581; фосфорорганических инсектицидов 5И496. Острая токсичность триарилфосфатов, используемых в качестве пластификаторов 5С1586. Фармакология и токсикология Se 5С1585; фосфорорганических соединений 5С1586. Индустриальное отложение и мочевой коэффициент (О/К<sub>3</sub>). Величина О/К<sub>3</sub> к коэффициенту Na/K мочи в образцах мочи лесорубов 5С1329. Актуальные проблемы защиты от облучения 5С3. Обработка радиоактивных отходов в Шинпингпорте 5И355. Переносный прибор для обнаружения радиоактивных аэрозолей 5И153. Фильтр для очистки газов с автоматической пульсирующей продукцией 5И108. Обезвреживание сточных вод гидролизных заводов в производственных условиях 5И369. Санитарная практика в области охраны водоемов и гидротехническое строительство в СССР 5И306. О воспламеняемости текстильных изделий 5И1572. Огнезащитная пропитка джутовых тканей 5И1573. Взрывчатые вещества для горных работ, не вызывающие силикоза 5И1607

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

V

Рефераты 5K1—5K450

№ 5

10 марта 1961 г.

## К. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редактор В. Д. Матвеев

**5K1.** Применение ионообменных смол в ядерной промышленности. Yamamoto Kuan. «Сэйсан кэнкю, Seisan kenkyu, Monthly J. Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo», 1960, 12, № 2, 53—57 (японск.).— Обзор. Ионообменные смолы, их свойства и изменения, происходящие с ними под влиянием излучений (уменьшение емкости и механич. прочности). Стойкие к излучениям ионообменники. Использование ионообменников для: очистки урана и регенерации ядерного горючего, очистки воды, удаления радиоактивных отходов из сточных вод; для захоронения радиоактивных отходов, а также для очистки и разделения изотопов. Библ. 12 назв. М. Гусев

**5K2.** Моуб переходит к методу экстракции «смола в пульпе» из щелочных растворов. Izzo T. F. Moab turns to alkaline leach R—1—P. «Engng and Mining J.», 1960, 160, № 10, 105—106 (англ.).— Для переработки высокоизвестковой урановой руды схема концентрирования U из кислых пульп реконструируется в схему концентрирования из щел. суспензий. Руду подвергают мокрому измельчению в замкнутом цикле, после чего выщелачивают в автоклавах при продувке 20 м³ воздуха на 1 т руды. Продолжительность выщелачивания 8 час. при ~120° и давл. 3,5 ат. После сгущения, репульпирования и отделения песка пульпа (6% твердого в-ва, —325 меш) поступает в ионообменный цикл. Адсорбцию ведут в 10 аппаратах; десорбцию — в 4. K U-содержащему элюату добавляют H₂SO₄ (до pH 3,5), и р-р нагревают, разрушая в нем бикарбонат и карбонатный комплекс UO₂⁺. Осаждают U суспензией MgO. Извлечение 90—95%. Приведена технологич. схема.

**5K3.** Выделение урана ионообменными смолами из растворов, полученных при выщелачивании сланцев из Спантзеля. Parly V., Pottier P. Récupération de l'uranium des liqueurs d'attaque des schistes par échange d'ions; cas des schistes du schaehtel-puits AO. «Rapp. CEA», 1959, № 1086, 22 p., ill. (франц.; рез. англ.).— Сланцы, содержащие 0,0285% урана, выщелачивают при 75° и pH 8,5—11,5 р-ром Na₂CO₃ (25 г/л). Затем этот р-р пропускают через колонны с анионообменной смолой Амберлит ИРА-410. Из смолы уран элюируют р-ром NaNO₃ (85 г/л). Приведены механизм процессов, технологич. данные, факторы, влияющие на мощность ионообменника, расход реактивов и выход на всех стадиях процесса. Дана схема установки. В. Толстогузов

**5K4.** Экстракция азотнокислого уранила метилициклогексаном в колонне с насадкой. Sraier V. Extraktion von Uranyl nitrat mit Methylcyclohexanon in einer Füllkörperkolonne. «Collect. Czechosl. Chem. Commun», 1960, 25, № 2, 427—434 (нем.; рез. русск.).— Исследовали непрерывное противоточное экстрагирование в колонне диам. 50 мм, наполненной до высоты 132 см кольцами Рашига (стеклянными и фарфоровыми) с диам. 11 и 10 мм. Гидродинамич. характеристику колонны исследовали измерением скорости при захлебывании и измерением задержки дисперсной фазы с применением смеси бензол/вода, метилизобутилкетон/вода и метилициклогексанон/вода; полученные результаты отвечают зависимостям, установленным Деллем и Праттом (Dell F. R., Pratt H. R. C., Trans. Inst. Chem. Engrs, 1951, 29, 89). Эффективность экстрагирования, выражаемую высотой единицы переноса, измеряли для случая экстракции CH₃COOH из 6%-ного водн. р-ра метилизобутилкетон, для случая экстрагирования UO₂(NO₃)₂ из 6 M NH₄NO₃ метилициклогексаном и для обратной рекстракции UO₂(NO₃)₂ из метилициклогексана 0,1 M HNO₃. При экстракции UO₂(NO₃)₂ высота единицы переноса в исследуемом диапазоне составляет 32—85 см; ее значение повышается при возрастании скорости движения непрерывной фазы (при постоянной скорости дисперсной фазы) и уменьшается с увеличением скорости дисперсной фазы (при постоянной скорости непрерывной фазы). Для рекстракции высота единицы переноса составляет 37—59 см; зависимость от скорости дисперсной фазы является обратной по сравнению с экстрагированием. Библ. 10 назв. М. Р.

**5K5.** Исследование экстракции тория растворителем. 3. Ниси Томота, Симодзима Масаси, Фудзая Ясудзи. «Kёто дайгаку когаку кэнкюсю ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ.», 1959, 16, 40—41 (японск.).— Изучено влияние повышенных конц-ий Th (0,05—1 M) и NH₄CNS (0,2—4 M) на процесс экстракции Th трибутилфосфатом (20%-ный р-р трибутилфосфата в керосине) при отношении содержания Th⁴⁺ к иону CNS⁻, равном 4, при постоянной конц-ии Th и переменных конц-иях CNS⁻. Определено поведение Ce при экстракции Th, а также влияние т-ры на этот процесс. Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 12, 48311.

**5K6.** Опытный (плутониевый) завод в Шатийоне. Faugeras Pierre, Regnaud Pierre. L'usine-pilote de Châtillon. Résultats d'exploitation. «Rapp. CEA», 1958, № 764, 32 p., ill. (франц.; рез. англ.).— Для получения Pu перерабатывают топливные элементы в виде стержней из отработанного U-горючего, поступающие из ядерных реакторов P1 и P2. Содержание Pu в стерж-

них ~100 мг на 1 кг U. Разделение производят экстракцией 60%-ным р-ром трибутилфосфата в насыщ. углеводороде или керосине из кислых нитратных р-ров. Обрабатывают U в кол-ве ~5–6 кг в 1 час. Описаны выделения урана и рекуперация р-рителей. Указаны проблемы и трудности метода, описаны химизм процесса и технология. Приведены результаты различных ступеней разделения, описано используемое оборудование, приведены схемы установок. В. Толстогузов

**5К7. Очистка радиоактивных продуктов деления йонитами.** 9. О с и о Т о с и к и. «Kōgō kōsui, Industr. Water», 1959, № 13, 6–11 (японск.).—К исходному р-ру, содержащему радиоактивные продукты деления, добавляют бентонит из расчета 1,00 мг/л и в качестве коагулянта 0,001% полиакриламида. Получают коэф. удаления  $Cs^{137}(Ba)$  80–85%,  $Str^{90}(Y)$  40–43%,  $Ce^{144}(Pr)$  65–70%,  $P^{32}(PO_4^{3-})$  30% и продуктов деления 65%. При использовании в качестве коагулянта солей многовалентных металлов, напр.  $Al_2(SO_4)_3$ , удаление продуктов распада достигало величины > 80%, а удаление  $Cs^{137}(Ba)$  > 90%. Наилучшие результаты были получены при добавлении к полиакриламиду  $Al_2(SO_4)_3$ . Пример. При использовании в качестве коагулянта смеси 0,0005% полиакриламида с 0,0025%  $Al_2(SO_4)_3$  получен коэф. удаления продуктов деления 87,8% и коэф. удаления  $Cs^{137}(Ba)$  равный 94,2% при добавлении к р-ру, содержащему радиоактивные продукты деления, бентонита в кол-ве 1,300 мг/л и смеси 0,0005% полиакриламида с 0,006%  $Al_2(SO_4)_3$ . Библ. 9 назв. Сообщение 8 см. РЖХим, 1960, № 24, 97045. В. Зломанов

**5К8. Химическая переработка иттриевого скрапа.** Provow Douglas M., Fisher Ray W. Chemical processing of yttrium scrap. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 8, 681–682 (англ.).—Иттриевый скрап (кусочки металла, стружки, опилки) с общим содержанием примесей ~1% подвергают окислению — вначале в открытой печи, а затем (после размола полученного клинкера) — в электропечи при 800°. Полученную  $Y_2O_3$  загружают со скоростью 1,8 кг/мин в реактор, наполненный 50%-ной  $HNO_3$ , и доводят к-ту до кипения за счет тепла р-ции. На 1 кг  $Y_2O_3$  требуется 3,26 кг 50%-ной  $HNO_3$ . После введения всей загрузки  $Y_2O_3$  в реактор подают острый пар. Процесс растворения заканчивают при pH ~3,8. Р-р разбавляют до конц-ии  $Y_2O_3$  ~0,4 кг/л и pH > 4,1 (4,6). К охлажденному разб. р-ру добавляют  $K_4[Fe(CN)_6]$  в кол-ве 150% от стехиометрически необходимого для осаждения примесей Cu и Ni. После отделения выпадающего осадка р-р разбавляют (до содержания  $Y_2O_3$  ~0,017 кг на 1 л) и в разб. р-р вводят технич.  $H_2C_2O_4$  (2 кг  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  на каждый кг  $Y_2O_3$  в р-ре). После 3-часового отстаивания р-р декантируют, осадок промывают, сушат и прокачивают при 800°. На действующей установке описанным способом получено > 200 кг чистой  $Y_2O_3$ . Библ. 6 назв. И. Магидсон

**5К9. Очистка жидких отходов CISE — радиохимической лаборатории.** Cerrai E., Scaroni A., Triulzi C. Il trattamento dei rifiuti radioattivi liquidi nel laboratorio di radiochimica del CISE. «Energia nucl.», 1960, 7, № 9, 630–637 (итал.; рез. англ.).—Описан способ очистки радиоактивных отходов ионообменными смолами. Производят очистку как однородных жидкостей, так и смесей их с посторонними в-вами: органич. р-рителями, детергентами, индикаторами, координирующими в-вами (способствующими циклизации). Описано лабор. оборудование и приведена технологич. схема. Библ. 6 назв. В. Храменков

**5К10. Непрерывная [сушка] и прокаливание растворов радиоактивных отходов путем распыления их [в печи] с радиационным обогревом.** Alleman Rudolph T., Johnson Benjamin M. Continuous calcination of aqueous radioactive waste solutions by radiant-heat spray calcination. «Preprint. Nucl. Engng and Sci. Conf.», a. a., № 38, 32 pp., ill. (англ.).—Радиоактив-

ный р-р, содержащий U и продукты деления в виде сернокислых солей, разбрызгивают форсункой при помощи воздуха внутри цилиндрич. печи, нагреваемой до 900°. Образовавшиеся при испарении воды твердые частички прокаливаются и оседают на дно печи, где их отделяют от газового потока при помощи керамики, фильтров. Отсасываемые из печи газы после фильтров проходят через конденсатор (где происходит конденсация влаги) и хим. поглотитель (скруббер), орошаемый р-ром NaOH. Изучено влияние различных добавок к радиоактивному р-ру на эффективность очистки при прокаливании. В. Храменков

**5К11. Распределение температуры в твердых радиоактивных отбросах. Часть I.  $\beta$ -активные твердые вещества.** Kotewale D. A., Ganguly A. K. Temperature distribution in radioactive solid wastes. Part I. Beta-active solids. «Disposal Radioact. Wastes. Vol. 1. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency», 1960, 213–214, 214–224. Discuss., 295–298 (англ.; рез. франц., русск., исп.).

**5К12. Саморазложение радиоактивных соединений.** Tolbert Bert M. Self-destruction in radioactive compounds. «Nucleonics», 1960, 18, № 8, 74–75 (англ.).—Обзор. Кинетика разложения органич. в-в (насыщ. и ненасыщ. углеводородов, спиртов, эфиров, сложных эфиров и др.) под влиянием радиоактивного излучения, вызываемого введенными в их состав мечеными атомами ( $C^{14}$ ). Способы, уменьшающие и предотвращающие саморазложение. И. Магидсон

**5К13. Использование амидоксимов при экстракции растворителями ионов металлов из растворов.** Soloway Saul. Use of amidoximes in solvent extraction of metal ions from solution. Пат. США 2909542, 20.10.59.—Ионы U, Mn, Fe, Au, Pt, Pd, Ru и Rh экстрагируют из водн. р-ров в виде амидоксимных комплексов. В качестве экстрагентов применяют амидоксим стеариновой к-ты и смесь жирных к-т, производных от сои (Arneel SD), коксового масла (Arneel CD) и говяжьего жира. Для экстрагирования иона U из водн. р-ра используют р-р капроамидоксима в р-рителе, состоящем из 75% циклогексана и 25% тетрадеканола. П. Новиков

**5К14. Экстракция плутония растворителем.** Anderson Herbert H., Asprey Larned B. Solvent extraction process for plutonium. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2924506, 9.02.60.—Азотокислый р-р, содержащий  $Pu^{4+}$ , радиоактивные продукты распада и высаливающий агент, контактируют с органич. р-рителем, не смешивающимся с водой. Конц-ия свободной  $HNO_3$  в исходном р-ре 1–2 М; конц-ия высаливающего агента ( $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  и других соединений, дающих в р-ре ион  $NO_3^-$ ) 3–12 (5–10) М. В качестве органич. р-рителей используют алкилфосфаты (триалкилфосфаты, напр. трибутилфосфат, триоктилфосфат, тригексилфосфат, диалкилфосфаты, напр. диоктилгидрофосфат; моноалкилфосфаты, напр. октадецилгидрофосфат). При контактировании водн. и органич. фаз в последнюю переходит ~99% Pu. Органич. экстракт отделяют от водн. р-ра и вновь контактируют с водн. р-ром, содержащим кислый комплексобразующий агент, напр.  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  или  $H_2C_2O_4$ . Pu при этом реэкстрагируется в водн. фазу. При реэкстракции 0,2–1 н.  $H_2SO_4$  извлечение Pu — 89–93%, при 20 н.  $H_3PO_4$  — 97%. И. Магидсон

**5К15. Концентрирование изотопов.** Taylor Thomas Ivan, Spindel William. Method of isotope concentration. [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2923601, 2.02.60.— $NO$ , содержащую  $N^{15}$ , пропускают снизу вверх через реакционную башню и отводят в регенерационный реактор. Орошают регенерационную башню 6–12 М  $HNO_3$ . При противоточном контактировании  $HNO_3$  обогащается, а  $NO$  обедняется  $N^{15}$ . Часть  $HNO_3$ , обогащенной  $N^{15}$ , отбирают в виде гото-



ного продукта, а другую часть подают в аппарат для восстановления, где контактируют ее с  $\text{SO}_2$ . Образуются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NO}$  отводят соответственно из нижней и верхней частей этого аппарата.  $\text{NO}$  охлаждают и вновь подают в реакционную башню. Конденсирующийся при охлаждении  $\text{N}_2\text{O}_5$  возвращают в аппарат для восстановления. Часть  $\text{NO}$ , обогащенной  $\text{N}^{15}$ , можно отбирать как готовый продукт.  $\text{NO}$ , поступившую из реакционной башни в регенерационный реактор, контактируют с водой и воздухом. Регенерируемую таким образом  $\text{HNO}_3$  вновь используют для орошения реакционной башни. Помимо (или наряду с)  $\text{HNO}_3$  для орошения реакционной башни используют жидкие  $\text{N}_2\text{O}_5$  и (или)  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Процесс может быть осуществлен по непрерывной многостадийной схеме. И. Магидсон

5K16. Холодильники с жидким теплоносителем для охлаждения гексафторида урана.—Echangeurs à fluide intermédiaire, applicables notamment au refroidissement de l'hexafluorure d'uranium. [Soc. Générale de Constructions Electriques et Mécaniques (ALSTHOM)]. Франц. пат. 1221850, 3.06.60.—Для охлаждения  $\text{UF}_6$  применяют холодильники с органич. теплоносителем — фреоном 11. Последний испаряется в межтрубном пространстве холодильника за счет теплообмена с охлаждаемым  $\text{UF}_6$ . Пар фреона отделяют от конденсата в верхней части межтрубного пространства холодильника и подают в конденсатор, охлаждаемый водой; из последнего сконденсировавшийся жидкий фреон 11 возвращается самотоком обратно в холодильник. Замкнутая система циркуляции фреона герметична. В. Толстогузов

5K17. Приспособление для определения разрывов оболочек топливных элементов в атомных реакторах, охлаждаемых жидкостью.—Perfectionnements aux dispositifs de détection des ruptures de gaine dans les réacteurs atomiques refroidis en phase liquide. [Soc. Grenobloise d'Etudes & d'Applications Hydrauliques (SOGREAH)]. Франц. пат. 1216278, 25.04.60.—В охлаждающую жидкость, поступающую в атомный реактор (напр., в тяжелую воду), инъецируют гелий. Эта жидкость омывает топливные элементы и по выходе (после прохождения каждого топливного элемента) проходит сепаратор, установленный на каждом топливном элементе. Газ, пропускают через автоматич. дозиметр, соединенный с сигнальной системой, которая срабатывает в случае высокой радиоактивности. Способ позволяет определить топливный элемент с поврежденной оболочкой. Приведены схема установки и схема верхней части топливного элемента. В. Толстогузов

См. также: Применение  $\text{Ti}$  как конструкционного материала для атомных реакторов 5И176. Произ-во радиоактивного продукта деления 5И452. Бетон для строительства ядерных реакторов 5K402.

## ЭЛЕМЕНТЫ, ОКИСЛЫ, МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ. ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

### Серная кислота, сера и ее соединения

Редактор М. Л. Карапетьянц

5K18. Обжиг пирита. Anker-Rasch Ole. Røsting av svovelkis. «Norsk skogind.», 1960, 14, № 4, 136—138 (норв.; рез. англ.).—Экономичность обжига пирита можно повысить утилизацией тепла газов вместо котла-утилизатора в скруббере Пибоди, получая горячую воду (85°). Скруббер должен обеспечивать хороший контакт газа с жидкостью, теплообменник не должен забиваться огарком, уносимым газами. Приведена схема такой установки на з-де, успешно работающем более года. Из резюме автора

5K19. Восстановление двуокиси серы [коксом] в псевдоожигенном слое. Hirose Kazutoyo, Yano Isamu, Mikami Shogo. «Korō kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 906—914, A 49 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние т-ры, состава и скорости газа и кол-ва кокса на восстановление  $\text{SO}_2$  в псевдоожигенном слое кокса в интервале 900—1160° в реакторах диам. 8,2 и 8,4 см, высотой 60 и 80 см. При надлежащих условиях степень восстановления  $\text{SO}_2$  достигает 100%, но из-за побочных р-ций неизбежно образование  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ . Полное восстановление  $\text{SO}_2$  в S следует проводить при вторичных р-циях  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$  с  $\text{SO}_2$ . Проведены также опыты по восстановлению  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в неподвижном слое и по восстановлению  $\text{CO}_2$  в псевдоожигенном слое; рассмотрены механизмы восстановления  $\text{SO}_2$  коксом и влияние условий псевдоожигения на степень восстановления.

Из резюме авторов

5K20. Перспективы развития производства серной кислоты в Восточной Сибири. Папиро А. С. В сб. «Развитие производств. сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 132—136

5K21. Развитие башенного способа производства серной кислоты.—«Ryosan, J. Sulfuric Acid Assoc. Japan», 1960, 13, № 6, 179—184 (японск.).—Обзор. Библиограф. М. Гусев

5K22. Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния. Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Газарян С. А., Папян Г. С., Григорян Н. М., Мирумян Р. Л. «Айканан ССР Гитутюннери Академиян тегагир. Кимиякан гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1960, 13, № 2—3, 101—106 (рез. арм.).—При исследовании кинетики окисления  $\text{SO}_3$ -иона при поглощении  $\text{SO}_2$  и окислов N суспензией  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  установлено, что при окислении  $\text{MgSO}_3$  кислородом воздуха каждая молекула окислов N инициирует окисление 100—200  $\text{SO}_3$ -ионов. Оптимальная т-ра окисления 40—50°. Образующийся при окислении  $\text{MgSO}_3$  не влияет на дальнейшую р-цию. Возможно получение 20—23%-ного р-ра  $\text{MgSO}_4$  при окислении  $\text{SO}_3$ -иона воздухом в присутствии следов окислов N (0,002%). Сообщение II см. РЯХХим, 1960, № 24, 97063.

Из резюме авторов

5K23. Ванадиевый катализатор, приготовленный кислотным способом. Его активность и стабильность. Okamoto Go, Kobayashi Haruo, Chihara Yuzo. «Korō kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 924—928, A 50 (японск.; рез. англ.).— $\text{V}_2\text{O}_5$ -катализатор для произ-ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают новым способом, при котором исключено соприкосновение силикатного носителя со щел. р-ром. Так как термич. обработка (до 800°) или тип силикатного носителя мало влияют на активность катализатора, можно получить однородный катализатор без строгого контроля. Активным в-вом катализатора является плавная смесь  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Высокую активность и стабильность катализатора этого типа можно приписать первоначально приготовленному сильно кислотному  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , который при рабочих условиях слабо реагирует с силикатным носителем. При обычных методах изготовления щел. катализат. в-во неизбежно реагирует с силикатным носителем, образуя щел. силикат, причем эта р-ция часто вызывает понижение каталитич. активности. Прочность нового катализатора 50—80 кг/см<sup>2</sup>.

Из резюме авторов

5K24. Утилизация серной кислоты, являющейся отходом производства титановых белил. Čižinský Zdeněk. Zuzítování odpadní kyseliny sírové z výroby titanové běloby. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 5, 231—234 (чешск.; рез. русск., англ.).—В произ-ве  $\text{Ti}$ -белил из ильменита сульфатным способом при гидролизе

Ти-щелока на 1 т продукта образуется 7—8 т серной к-ты, содержащей ~20% свободной  $H_2SO_4$  и примеси сульфатов Fe, Ti, Mn или других металлов. Предложенный способ утилизации отработанной к-ты предусматривает комплексное использование всех примесей и достигается из нейтрализации свободной  $H_2SO_4$  действием  $NH_3$ , охлаждения р-ра, осаждения и отделения соли Мора, повторной обработки р-ров аммиаком до полного осаждения гидроокисей Fe и Ti. Осадок  $Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot xH_2O$  прокаливают, получая высококачественный коричневый пигмент  $TiO_2 - Fe_2O_3$ . Соль Мора перерабатывают в весьма чистые Fe-окислы игольчатой структуры и кристаллич.  $(NH_4)_2SO_4$ . Кроме того, получают красную окись железа с низким содержанием Mn.

**5K25.** Изучение путей использования гидролизной кислоты. Печковский В. В., Амброва С. А., Камеко Б. С. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 1976—1981.—Перспективным способом утилизации гидролизной к-ты (жидкость, получаемая после гидролиза сульфатов титана, имеющая состав в %:  $H_2SO_4$  17,5,  $Ti(SO_4)_2$  1,2,  $FeSO_4$  7,5,  $Al_2(SO_4)_3$  2,1,  $MgSO_4$  3,0,  $CaSO_4$  0,2, прочие сульфаты 0,9) является метод термич. разложения с использованием твердых и газообразных продуктов обжига. При окатывании с ограничением предварительно упаренной гидролизной к-ты с последующей сушкой влажных окатышей получают весьма прочные пористые гранулы. При т-рах  $> 750^\circ$  десульфурация гранул протекает с весьма большой скоростью и степень десульфурации достигает 98—98,5%. Хорошим восстановителем является также углистый колчедан. Полученный огарок содержит до 82%  $Fe_2O_3$ . При т-ре  $> 750^\circ$  и содержания в исходной смеси 5—10% восстановителя сера в газообразных продуктах обжига присутствует главным образом в виде  $SO_2$ . Библ. 10 назв.

**5K26.** Десорбция сероводорода из раствора поваренной соли. Piester L. W. Hydrogen sulfide desorption from NaCl brine. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 1, 64—66 (англ.).—Десорбцию сероводорода воздухом из р-ра поваренной соли проводили в противоточной колонне diam. 200 мм и высотой 4,35 м с насадкой из колец Рашига  $25 \times 25$  мм. Начальное содержание  $H_2S$  в р-ре 0,05—0,20 г/л; р-р близок к насыщению по NaCl и содержит незначительные примеси солей Ca и Mg. Т-ра и pH перерабатываемого р-ра 37° и 6,8 соответственно. При пропускании воздуха pH слегка возрастает. При десорбции содержание сульфатов в р-ре не увеличивается; из р-ра удаляется 85—95%  $H_2S$ . Вычислен коэф. массопередачи  $K_L a$  на стороне жидкой фазы и зависимость  $K_L a$  от вес. скорости р-ра.

В. Герцовский

**5K27.** Извлечение серы из руд. Oaks Orion O., Scheel Henry Van Riper. Process for extracting sulphur. Пат. США 2915369, 1.12.59.—Измельченную (размер частиц  $< 0,18$  мм) S-руды и жидкость, стабильную и инертную в условиях процесса и не растворяющую S (смазочное масло), подают отдельно или вместе в поток воздуха, нагретого до  $\sim 150^\circ$  и движущегося со скоростью  $\sim 11$  м/сек, причем руда и масло нагреваются до  $113$ — $129^\circ$  и вместе с воздухом поступают тангенциально в циклон, снабженный рубашкой для обогрева с помощью жидкого теплоносителя (тетракрезилсилката). Для поддержания постоянной точки росы часть выходящего из циклона воздуха выводят из цикла и взамен ее добавляют свежий воздух; затем воздух вентилятором подают через подогреватель снова в цикл. Конус циклона снабжен сетчатым устройством для отделения породы, которую выгружают отдельно от смеси жидкостей. Последняя по выходе из циклона разделяется на более тяжелую жидкую S и горячее масло, которое возвращают в цикл. Из породы смесь жидкостей дополни-

тельно выделяют при вращении в сетчатом барабане. Даны схемы.

**5K28.** Способ и установка для непрерывного получения сублимированной серы. Varnat Pierre. Procédé continu pour l'obtention de soufre sublimé et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé. [Les Raffineries de Soufre Réunies]. Франц. пат. 1216464, 26.04.60.—Для получения S однородного качества пары S, полученные дистилляцией, подают в поток газов с т-рой 30—70°, проходящих вверх по вертикальному газопроводу и содержащих  $\leq 7\%$   $O_2$ , напр. (в %):  $O_2$  5,  $CO_2$  12,  $N_2$  83 или  $O_2$  7,  $SO_2$  13,  $N_2$  80; т-ра смеси паров S и газов должна быть  $\leq 105^\circ$ . Пары конденсируются и частицы серы выделяются из потока газов в камере, внизу которой находится шиберный транспортер для выгрузки продукта, затем в циклоне и (в случае необходимости) в мешочном фильтре. Для обеспечения постоянного давления камера соединена с газгольдером. Отбирая S отдельно из разных частей системы, получают продукты различного гранулометрич. состава. Газы после выделения S охлаждают в холодильнике (водяном или воздушном) и возвращают в цикл. Даны схемы.

**5K29.** Способ и аппарат для отверждения и гранулирования жидких продуктов, в частности серы. Procédé et appareil pour la solidification et la granulation de produits liquides, en particulier le soufre. [Mario Zaupa]. Франц. пат. 1221874, 7.06.60.—Жидкую серу охлаждают на транспортере, лента которого при движении проходит над охлаждаемыми баком и роликами и (в случае необходимости) под охлаждаемым баком. Затвердевшая сера дробится при прохождении между спец. роликами и сбрасывается с ленты при повороте последней для движения в обратном направлении. Затем ленту очищают скребком и щетками. Дана схема.

**5K30.** Усовершенствованный способ и установка для производства серной кислоты из серы.—Procédé perfectionné et installation pour la fabrication de l'acide sulfurique en partant du soufre. [Francisco Salses Serra]. Франц. пат. 1219370, 17.05.60.—Газы, полученные сжиганием S и содержащие 12—13%  $SO_2$ , используют в аппарате с 1 слоем катализатора для производства 98%-ной  $H_2SO_4$  или олеума при степени конверсии  $SO_2$  в  $SO_3 \leq 80\%$ . После абсорбции  $SO_3$  остаточные газы подогревают в теплообменнике за счет тепла газов, выходящих из контактного аппарата, и направляют на произ-во  $H_2SO_4$  нитрозным способом, присоединяя к потоку газов, выходящих из башни Гловера. Воздух для сжигания S сущ. 98%-ной  $H_2SO_4$ . При упрощенной схеме воздух осушают, газы из контактного аппарата поступают непосредственно в абсорбционную башню, проходящую попутно, орошаемую нитрозной к-той, а затем присоединяются к газам, выходящим из башни Гловера. Даны схемы.

См. также: Получение окислов S 5K37. Извлечение S из газов, содержащих  $H_2S$  5M291

### Азотная промышленность

Редакторы В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

**5K31.** Пути развития азотной промышленности Восточной Сибири. Медников В. Е. В сб. «Развитие производств сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М. АН СССР, 1960, 137—142

**5K32.** Пуск завода Sahu Chemicals Ltd., выпускающего хлористый аммоний.—Sahu chemicals ammonium chloride plant on stream. «Chem. Age India», 1961, № 2, 206—208 (англ.).—Приведены схема и описание пущенного в 1959 г. з-да в Варанаси, шт. Уттар Прадеш (Индия) производительностью 40 т/сутки N

на базе газ...  
лит сухую...  
версию CO...  
нием, очист...  
170 ат очно...  
ром и по...  
NH<sub>3</sub> перера...  
из-во соды...  
заноющая...  
схемы уста...  
5K33. Е...  
полнения...  
Kasaoka...  
кагаку для...  
Japan. Indu...  
А 64—А 6...  
методом...  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (K<sub>2</sub>O...  
тура—как...  
скорость...  
(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и...  
дл. поверх...  
сташе K<sub>2</sub>S...  
лизаторы...  
становлен...  
CuO, MgO...  
ния, знач...  
ния даже...  
тия актив...  
жденного...  
до Fe пр...  
несколько...  
сравнении...  
активным...  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до...  
хотя влия...  
Сопостав...  
катализат...  
структур...  
5K34. W...  
a c i a v...  
P t e m...  
русск., а...  
ны синте...  
высотой...  
отличаю...  
носитель...  
нием 52...  
лизаторо...  
теплообм...  
креплен...  
для обо...  
довател...  
бой фор...  
ренные...  
коробе...  
кольцев...  
ности по...  
сетку. Р...  
катализ...  
результ...  
жимах...  
сравнен...  
ной кор...  
5K35...  
квельот...  
(Engl.),...  
появля...  
конц-ни...  
ICI в А...  
5K36...  
колони...  
R. W.,

барабане. Рабинович  
 ивного по-  
 Piégre  
 sublimé et  
 oséde. [Les  
 1216464.  
 ства пар  
 ок газов с  
 икальному  
 р. (в %)  
 г-ра смеси  
 конденс  
 потока г  
 шниковый  
 в циклон  
 фильтра  
 амера со  
 но из раз  
 различно  
 еления S  
 раздушем  
 Рабинович  
 ия и гра  
 ния серы-  
 а грануль  
 ouffe. [M  
 дкую серу  
 при диа  
 и ролн  
 емным ба  
 охажде  
 ненты при  
 ом напри  
 щеткам  
 Рабинович  
 установка  
 Procédé  
 de l'acide  
 co Salsac  
 получен  
 2, испол  
 и произ  
 ии степе  
 обции SO  
 ниние ко  
 ого ам  
 нитрозны  
 дящих и  
 S сумм  
 оодух в  
 поступа  
 проходит  
 , а зате  
 ипи Г. Ра  
 Рабинович  
 звлече  
 ва  
 енност  
 «Развит  
 -сть». М  
 выпущ  
 als am  
 dia», 196  
 та и о  
 т. Ут  
 утки N

на базе газификации кокса. Полуводной газ проходит сухую серочистку низкого давления, далее конверсию CO под давл. 18 атм, серочистку под давлением, очистку от CO<sub>2</sub> р-ром K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а затем под давл. 170 атм очистку от CO и CO<sub>2</sub> Cu-NH<sub>3</sub>-р-ром и NaOH-р-ром и под давл. 450 атм поступает на синтез. Весь NH<sub>3</sub> перерабатывают в NH<sub>4</sub>Cl, направляемый на пром-во соды; там же используют 98%-ную CO<sub>2</sub>, выделяющуюся при регенерации р-ра K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Приведены схемы установок.

Г. Рабинович  
 5K33. Влияние промоторов на скорость восстановления железосодержащих катализаторов водородом. Kawaoka Shigeaki, Murata Yoshio. «Kōgō Kagaku Zasshi», 1960, 63, № 7, 1190—1198, А 66—А 65 (японск.; рез. англ.).—Гравиметрическим методом изучено влияние различных промоторов K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>O), CuO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кизельгура—как индивидуальных, так и смесей их, на скорость восстановления Fe-окисных катализаторов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) в токе H<sub>2</sub> при 300—800°. Измерены уд. поверхности некоторых катализаторов. Присутствие K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>O), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, введенных в катализаторы при смешивании, уменьшают скорость восстановления осажденного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; присутствие CuO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, введенных путем соосаждения, значительно увеличивает скорость восстановления даже при низких т-рах, очевидно, за счет развития активной поверхности. При восстановлении осажденного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от частично восстановленной Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>O), MgO и кизельгура несколько увеличивает скорость восстановления. По сравнению с другими промоторами B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является более активным. Скорость восстановления сплавленного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Fe намного меньше, чем осажденного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хотя влияние промоторов в обоих случаях одинаково. Сопоставлены скорости восстановления Fe-окисных катализаторов с их уд. активными поверхностями и структурами. Библ. 19 назв. Из резюме авторов

Г. Рабинович  
 5K34. Новая колонна синтеза аммиака. Hennel Wacław. Nowy typ reaktora syntezy amoniaku. «Przem. chem.», 1960, 39, № 4, 241—245 (польск.; рез. русск., англ.).—Приведены схемы и описание колонны синтеза NH<sub>3</sub> под давл. 290—340 ат, диам. 760 мм, высотой 12 м, установленной на з-де в Кендзежине и отличающейся конструкцией теплообменников, их относительно небольшими размерами и использованием 52,5% емкости колонны для наполнения катализатором. Трубы (из Cr-Ni-стали 18-8) нижнего теплообменника разделены на 2 пучка, которые закреплены в 3 трубных решетках (1 из них общая для обоих пучков). Газ проходит пучки труб последовательно. Верхний теплообменник имеет трубы особой формы (изогнутые продольно листы металла, сваренные по краям), размещенные в катализаторной коробке радиально и соединенные сверху и внизу кольцевыми коллекторами. Для создания турбулентности потока газов трубы имеют насадку—металлич. сетку. В трубах верхнего теплообменника и в слое катализатора потоки газов параллельны. Приведены результаты опытов при 2 наиболее характерных режимах. Указаны преимущества новой колонны по сравнению с колонной НЕС, имеющей в катализаторной коробке трубы Фильда. Библ. 8 назв.

Г. Рабинович  
 5K35. Установка для концентрирования азотной кислоты.—Nitric acid concentrator. «Chem. Process.», (Engl.), 1960, 6, № 10, 66, 77 (англ.).—Описана установка для концентрирования HNO<sub>3</sub> до 99,5%-ной конц-ии с помощью 72%-ного р-ра Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на з-де JCI в Ардире (Шотландия).

Г. Рабинович  
 5K36. Графический метод расчета абсорбционных колонн для производства азотной кислоты. King R. W., Fielding J. C. A graphical design method

for nitric acid absorption towers. «Trans. Instn Chem. Engrs», 1960, 38, № 2, 71—83 (англ.).—На основе классического метода Мак-Кэба-Тиле разработан способ расчета тарельчатых колонн для абсорбции нитрозных газов в произ-ве HNO<sub>3</sub>. Приведен пример расчета, результаты которого хорошо согласуются с результатами более трудоемкого расчета по Wenner's (Thermochemical Calculations, 1941, New York). Принципы разработанного способа расчета можно применить для расчета других процессов абсорбции, происходящих одновременно с хим. р-циями. Библ. 18 назв. Из резюме авторов

Г. Рабинович  
 5K37. Получение аммиака и окислов серы из сульфата аммония. McCullough Robert F. Production of ammonia and sulfur-bearing materials from ammonium sulfate. (United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission). Пат. США 2927001, 1.03.60.—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и (или) NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> смешивают с ZnO (на носителе, напр. глиноземе), взятой с избытком ~10% против стехиометрич. кол-ва. Смесь нагревают при 400—500°, причем выделяются NH<sub>3</sub> и водяной пар. Остаток (ZnSO<sub>4</sub> + ZnO) нагревают при 960—1200°, причем ZnSO<sub>4</sub> разлагается на ZnO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>. Регенерированную ZnO с небольшим содержанием ZnSO<sub>4</sub> возвращают в цикл. Вместо ZnO можно применять NiO или SrO.

Г. Рабинович

### Содовая промышленность

Редактор Н. А. Ширяева

5K38. 75 лет содовой промышленности в Польше. Koszade Emil. 75 years of the soda industry in Poland. «Chem. Age India», 1960, 11, № 2, 266—268 (англ.)

5K39. Перспективы развития производства соды в Восточной Сибири. Рыдник В. Л. В сб. «Развитие производств сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 143—147

5K40. Регенерация сульфита натрия и соды из черного отработанного щелока. Schinn Ernst. Verfahren zur Regenerierung von Natriumsulfid und Soda aus einer Schwarzlauge. [Escher Wyss A.-G.]. Швейц. пат. 342466, 31.12.59.—Для регенерации Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из черного отработанного щелока, образующегося при произ-ве целлюлозы, щелок упаривают и сжигают для разложения органич. в-в. Неорганич. остаток выщелачивают водой и полученный р-р обрабатывают CO<sub>2</sub>, при этом образуются NaHCO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S; последний удаляют из р-ра пропусканием через р-р смеси воздуха с CO<sub>2</sub>. Далее H<sub>2</sub>S окисляют воздухом до SO<sub>2</sub> и поглощают р-ром NaHCO<sub>3</sub>, а выделяющийся при этом CO<sub>2</sub> вновь используют в процессе. Кол-во воздуха и CO<sub>2</sub> в смеси берется в таком соотношении, чтобы обеспечить сгорание H<sub>2</sub>S до SO<sub>2</sub> и препятствовать разложению NaHCO<sub>3</sub> в Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В. Шацкий

### Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

Редакторы М. Л. Карапетянц, Н. А. Ширяева

5K41. Исследования концентрирования морской воды вымораживанием. XV. Оптическое исследование дисперсии системы углеводород—вода. XVI. Исследования теплопередачи в системе жидкость—жидкость. XVII. Адсорбция газообразного n-бутана в насадочной колонне. XVIII. Испарение воды при прямом контакте с горячим легким маслом. Umano Shuji, Nakano Yoshinobu. «Tokai kōri shikōsen xokoku, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo»,



1959, 54, № 9, 263—267, XXIX; 268—283, XXIX—XXX; 284—288; 289—292, XXX—XXXI (японск.; рез. англ.).—XV. Изучались оптические показатели системы бутан—морская вода, а также соответствующих смесей бензола, *n*-пентана, петролейного эфира и четыреххлористого углерода. По эксперим. данным вычислен средний диаметр диспергированных частиц, который изменяется пропорционально экспоненциальной функции числа оборотов мешалки.

XVI. На многодисковой мешалке, служившей одновременно теплообменником, изучали характер изменения коэф. теплопередачи в смесях легких углеводородов с морской водой.

XVII. Данные экспериментов по абсорбции *n*-бутана из смеси с воздухом легкими маслами в противоточной колонке.

XVIII. В лабораторных условиях изучен метод испарения морской воды, исключаящий образование накипи и повышающий коэф. теплопередачи за счет использования в качестве теплоносителя диспергированного легкого масла. Сообщение XIV см. РЖХим, 1960, № 17, 70135.

5K42. Улучшение способа извлечения сульфата натрия из рассола озера Самбхар обработкой рассола гипсом. Seshadri K., Vyas R. P. Improved recovery of sodium sulphate from Sambhar bitter by gypsum treatment. *J. Scient. and Industr. Res.*, 1960, A 19, № 7, 321—323 (англ.).—Результаты лаборатор. и полупромышленных опытов по обогащению рассола, содержащего (в г/л): NaCl 259, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 91, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 49, тонкоизмельченным гипсом (полученным из морской воды или природным), причем Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> превращается в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и конц-ия последнего в рассоле повышается с 8 до 13%. После отделения CaCO<sub>3</sub> при охлаждении обогащенного рассола до 0° выпадает Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O с выходом на 60% выше, чем из необогащенного рассола.

5K43. Способ получения высококачественного фтористого натрия. Зарницкий С. Х. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 1, 121—125.—Технический фторид натрия со значительной примесью SiO<sub>2</sub> получают из Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> содово-суспензионным методом, поддерживая конц-ию Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в маточном р-ре ≈ 0,05%. Часть отфильтрованного р-ра возвращают в цикл, а другую осаждают действием Ca(OH)<sub>2</sub> или CaO, получая осадок 96—98%-ного CaF<sub>2</sub> и разб. р-р NaOH. Фторид натрия обогащают до содержания 95—98% NaF при растворении SiO<sub>2</sub> путем нагревания с 5—25%-ным р-ром NaOH при 80—90° в течение 15 мин. Отфильтрованный р-р силиката регенерируют до NaOH действием Ca(OH)<sub>2</sub>. Выход NaF 83—92%. Приведены материальный баланс и основные показатели режима процесса. И. Рысс

5K44. Влияние условий кристаллизации медного купороса на размер и чистоту получаемых кристаллов. Матусевич Л. Н. «Цветн. металлы», 1960, № 9, 48—58.—Размер кристаллов медного купороса, независимо от состава исходного р-ра, непрерывно уменьшается с увеличением числа оборотов мешалки, от среднего размера в 1,8—1,2 мм (в зависимости от состава р-ра) при *n* = 0,6 об/мин до 0,7—0,4 мм при *n* = 60 об/мин. Размер кристаллов систематически уменьшается с повышением конц-ии никеля в р-ре, что особенно заметно при малых скоростях мешалки и при снижении в р-ре конц-ии меди. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup> и As<sup>3+</sup> в пределах опробованных конц-ий не оказывают существенного влияния. Лишь при высоком содержании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70 г/л) происходит уменьшение среднего размера кристаллов (~на 20%), а наличие в р-рах мышьяка (5—7 г/л) приводит к некоторому укрупнению кристаллов (на 10—15%). Увеличение интенсивности размешивания повышает чистоту кристаллов: при *n* = 60 об/мин содержание меди в кристаллах возрастает по сравнению с кристаллизацией в состоянии покоя на 2—2,5%, а содержание мышьяка сни-

жается на 50—80%. Для непромытых кристаллов получена обратная зависимость — некоторое снижение содержания меди при повышении скорости размешивания. Установлены предельно допустимые конц-ии никеля и мышьяка в р-рах медного купороса, при которых возможно еще получение качественных кристаллов при кристаллизации в спокойном состоянии и в условиях движущегося р-ра. Библ. 16 назв.

5K45. Вакуумная дистилляция Mg в крупногабаритных дистилляторах. Кан Митиюки. «Kagaku kogaaku, Kagaku kogaaku, Chem. Engng (Japan)», 1960, 24, № 5, 303—306 (японск.).

5K46. Определение влаги в солях, растворимых в воде. Гольцман И. Б., Никольская Н. Н. «Тр. Донецк. индустр. ин-та», 1959 (1960), 39, 33—41.—Определение влаги в солях (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и др.) динамич. методом катионирования превосходит другие существующие методы по точности и скорости анализа. Метод отличается высокой воспроизводимостью и простотой. Библ. 14 назв.

5K47. Реакция между окисью кремния и магнием. Okamoto Hideo, Machida Risaku, Wachi Yohei. «Koré kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1159—1166, A 63 (японск.; рез. англ.).—Установлены оптимальные условия получения порошкообразного Si по р-ции SiO<sub>2</sub> + Mg = Si + 2MgO. Молярное отношение MgO : SiO<sub>2</sub> = 0—4, а Mg : SiO<sub>2</sub> = 2. Взаимодействие начинается при 520—540°. При MgO : SiO<sub>2</sub> < 0,5 р-ция развивается бурно, при MgO : SiO<sub>2</sub> > 1,0 протекает с умеренной скоростью. Реакционная способность SiO<sub>2</sub> не зависит от ее кристаллич. структуры.

5K48. Очистка тетраоксида кремния. Nakagawa Masanao. «Koré kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 1, 35—37, A 1 (японск.; рез. англ.).—При изучении процесса очистки SiCl<sub>4</sub> с применением нитрилы и их простых производных (~1/200 моля нитрила в каждые 25 мл SiCl<sub>4</sub>) установлено, что примеси обычно связываются с нитрилами в молекулярные соединения и выделяются в осадок, от которого SiCl<sub>4</sub> затем отфильтровывают или отгоняют. После очистки содержание В уменьшается с 0,17 до 0,03—0,04%, а коэф. очистки составляет 70—80%.

5K49. Обогащение ильменита хлористым водородом в псевдоожиженном слое. Robinson R. L., James G. S., Zyl C. N., van, Bovey H. J. The upgrading of ilmenite using hydrogen chloride gas in a fluidized bed. *J. Afric. Industr. Chemists*, 1960, 14, № 5, 84—91 (англ.).—Газообразную смесь HCl 95% в O<sub>2</sub> или Cl<sub>2</sub> 5% пропускают со скоростью ~7,0 м<sup>3</sup>/мин при 600° через слой сырого или предварительного обожженного ильменита, получая искусств. рудил, содержащий > 90% TiO<sub>2</sub> и 1,6% Fe (в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Основную массу Fe отгоняют в виде FeCl<sub>3</sub>. При 600° скорость процесса возгонки Fe из сырого ильменита выше, чем из обожженного. При 400° предварительный обожженный ильменит активнее, но скорость возгонки Fe все же ниже, чем из сырого ильменита при 600°. Р-ция между необожженным ильменитом и HCl газ замедляется вследствие образования на поверхности частиц ильменита Ti-Fe-соединения. Расход смеси составляет 17 000 м<sup>3</sup> на 1 т ильменита, что соответствует конц-ии FeCl<sub>3</sub> в отходящих газах ~6,7%.

И. Деннисон  
5K50. К изучению строения титановой губки Форсблом Г. В., Аракеян О. И., Кузнецов Е. И., Годделенок Е. Г. «Цветн. металлы», 1960, № 8, 50—51.—Микроскопическое изучение титановой губки в сопоставлении с данными технологии показало, что характер кристаллизации титана связан

т-рой ж. в большей мере, с конц-ией (скоростью подачи) тетраоксида в процессе.

Н. Ширяева

**5К51.** О взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом. Щегров Л. Н. «Тр. Уральского политехн. ин-та», 1960, сб. 96, 82—92.—Приведены термодинамич. расчеты величин изобарно-изотермич. потенциала взаимодействия  $TiCl_4$  с  $O_2$ . Рассчитана возможная степень превращения  $TiCl_4$  в  $TiO_2$ . Образование оксидов титана при взаимодействии паров  $TiCl_4$  с обезвоженным кислородом не наблюдалось; продуктами р-ции являются  $TiO_2$  и молекулярный хлор. Р-ция начинается при 500—600°. Дальнейшее увеличение т-ры резко увеличивает степень превращения  $TiCl_4$  в  $TiO_2$ . Увеличение содержания  $O_2$  в реакционной смеси также повышает степень превращения.

Из резюме автора

**5К52.** Перспективы развития фосфорной промышленности в Восточной Сибири. Файнберг Е. Д. В сб. «Развитие производств. сил. Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 127—131

**5К53.** Электротермический метод получения сероуглерода. Аграновский И. Н. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 3 (15), 7—10.—При получении  $CS_2$  из древесного угля или торфяного полукокса и серы использование в качестве источника тепла электрич. тока, пропускаемого через слой углеродистого материала, дает возможность значительно увеличить объем реакторов, резко повысить т-ру р-ции и, следовательно, выход продукта. Т-ра в реакторе 1100—1200°. Производительность электропечи в среднем 2500 кг  $CS_2$  в сутки; уд. расход электроэнергии 880 кат-ч на 1 т продукта. Приведены схемы электропечи (первоначальной и измененной конструкции).

Н. Ширяева

**5К54.** Получение сероуглерода из двуокиси серы и древесного угля. Йосидзава Сиро, Исикава Тадао. «Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо», Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1959, 16, 80—81 (японск.).—В вертикальную кварцевую трубку диам. 6 см и длиной 50 см засыпают порошок древесного угля и пропускают различное кол-во  $SO_2$  (газ). При изменении условий определяли оптимальные условия проведения р-ции и коэф. перехода  $SO_2$  в  $CS_2$ . Выход  $CS_2$  достигает 96%. Оптимальными условиями являются: размер частиц угля —1 см — +20 меш, скорость подачи  $SO_2$  ~140 мл/мин, т-ра р-ции 1000°; при пропускании сквозь уголь газа с низкой конц-ией  $SO_2$  ( $N_2$  91,3% и  $SO_2$  8,7%) наилучшие результаты получены при 850—1000°. Добавление катализатора (10%  $Na_2CO_3$  в пересчете на Na) при проведении взаимодействия угля с газом с низкой конц-ией  $SO_2$  понижает т-ру р-ции до 700° при том же выходе  $CS_2$ .

В. Зломазов

**5К55.** Извлечение селена из бедных шламов серноокислотного производства методом флотации. Попов С. И., Шашков В. И., Булатов В. Д. «Хим. пром-сть», 1960, № 4, 302—305.—Разработана схема обогащения бедных шламов, содержащих 0,5—4,0% Se и отобранных из холодильников промывного отделения. Предварительный подогрев пульпы до 90—100° повышает извлечение Se и качество селенового концентрата. Флотация проводилась с керосином в кислой среде. Расход керосина 900 г/т шламов, расход флотомаста 170 г/т. Оптимальная плотность пульпы 23—25%. В нейтральной среде флотация Se протекает вяло, концентрат загрязняется оксидами железа, извлечение Se в этом случае составляет 69,1% (содержание Se в концентрате 10,89%). При флотации пульпы, содержащей 36,7% свободной  $H_2SO_4$ , извлечение Se 93,0%, а содержание его в концентрате 19,44%. Для повышения качества селенового концентрата предусмотрена двухкратная его перемешка.

Н. Ширяева

**5К56.** Получение особо чистого теллура методом зонной плавки. Баймаков А. Ю., Петрова З. Н. «Цветн. металлы», 1960, № 6, 43—45.—Исходным материалом служил технич. теллур Пышминского з-да, содержащий (по заводским данным в %): Te 99, Se 0,05, S 0,4—0,6, Pb 0,1—0,13, Si 0,05, Na 0,03 и  $R_2O_3$  0,18—0,25. Кроме того, спектральным анализом обнаружено присутствие Cu, Ag, Fe, Al, Ni, Sb, Mg. Опыты проводились со слитками теллура весом 100—500 г, длиной 40—60 см, которые помещали в кварцевые трубки. Для предохранения Te от окисления зонную плавку проводили в атмосфере очищ. аргона. Предварительные опыты показали, что большинство основных примесей (Cu, Ag, Pb, Zn) перемещается вместе с расплавленными зонами в конец слитка. Bi, Cd, Co, Cr, Mn и Mo не были обнаружены в исходном теллуре, но после плавки заметные их кол-ва найдены в конце слитка, что свидетельствует о глубокой очистке начала слитка от этих примесей. Анализ слитка в нескольких точках после 24 проходов расплавленных зон показал, что ~70% слитка (по весу) очистилось от примесей. Суммарное содержание определяемых примесей в начале слитка (50% по весу) ~10—5%, а в средней части слитка ~10—4%. Установка при круглосточной работе позволяет получить в месяц до 40 кг очищ. теллура.

Н. Ширяева

**5К57.** Перспективы развития хлорной промышленности в Восточной Сибири. Кошелева Н. С. В сб. «Развитие производств. сил. Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 148—155

**5К58.** Ротационный абсорбер для получения концентрированной соляной кислоты. Гринштейн И. М., Тыщевская О. В., Бабина О. М. «Гидролиз. и лесохим. пром-сть», 1960, № 6, 12—13.—Для ротационного абсорбера, работающего в опытовом цехе глюкозы Канского гидролизного з-да, коэф. теплопередачи для охлаждающей поверхности при окружной скорости дисков 8,5 м/сек равен 537 ккал/м<sup>2</sup>·час·град. В зимнее время при водяном охлаждении абсорбер позволяет получать 960 кг к-ты в час с повышением конц-ии ее от 30 до 42%. Объемная скорость газа в этом случае составляет 115 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·час, что примерно в 4 раза меньше рекомендуемой. Отсюда следует, что производительность абсорбера можно увеличить до 3,5—4 т к-ты в час за счет дополнительной интенсификации отвода тепла, возможной при охлаждении корпуса не водой, а рассолом или при увеличении поверхности охлаждения. Применение ротационного абсорбера сокращает рабочий объем абсорбционной аппаратуры в 13 раз и полностью исключает из эксплуатации два циркуляционных фаолитовых насоса, два холодильника и один эжекстер. Дана схема абсорбера.

Н. Ширяева

**5К59.** К вопросу обжига сульфида марганца. Какабадзе В. М., Панцула Т. В. «Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1960, 5, № 4, 471.—В интервале 800—1000° между временем обжига сульфида марганца и логарифмом начального содержания серы наблюдается прямолинейная зависимость. Это указывает на то, что изучаемый процесс — первого порядка.

Н. Ширяева

**5К60.** Извлечение никеля и кобальта из железных руд. Heertjes P. M., Nes C. L. van. Recovery of nickel and cobalt from lateritic iron ores. «Recueil trav. chim.», 1960, 79, № 6, 595—604 (англ.).—Разработан многостадийный процесс избирательного извлечения Ni и Co из железных окисных руд, содержащих (в %): Fe ~50, Ni ~1, Co 0,2 и  $H_2O$  ~10. Высушенные в течение 6 час. при 110° частицы руды размером 0,4—0,7 мм хлорируют в псевдоожиженном слое при 215, 235 и 255° смесью HCl (газ) + водяной пар (постоянная скорость ~2,3 моль/мин). Хлориды выщелачивают при 80° водой, в р-ре образуются ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Co^{3+}$ , затем прибавлением MgO до pH ~5 осаждают Mn и

Fe. Из фильтрата добавлением MgO до pH ~6 осаждают  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и, наконец, после окисления Ni осаждают  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Фильтрат упаривают, а  $\text{MgCl}_2$  обрабатывают в псевдооживленном слое паром для регенерации MgO и HCl. Установлены оптимальные условия процесса. Предварительно высушенную в течение 20 мин. при  $180^\circ$  руду хлорируют в 3 стадии. Вначале хлорируется Ni смесью  $\text{H}_2\text{O}$  с 40% HCl при  $210-220^\circ$  в течение 20 мин., затем Co (т-ра ~ $230^\circ$ , время 5-10 мин.) и наконец, идет стадия разложения растворимого соединения железа (15% HCl,  $240-255^\circ$ , 13-22 мин.), причем получают выход (в %): Ni 91-95, Co 95-98 и Fe 0,8-1,8. Конц-ии Ni и Co в р-ре возрастают в 100 раз по сравнению с их конц-иями в руде. В. Шацкий

**5К61. Производство перекиси водорода.** Beard John Stewart. Improvements in or relating to the manufacture of hydrogen peroxide. [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 834264, 4.05.60.—5%-ный водн. р-р соли Na-антрахинон-2,7 дисульфоновой к-ты гидрогенизируют в присутствии катализатора. Восстановленное соединение окисляют  $\text{O}_2$  или воздухом и образующуюся  $\text{H}_2\text{O}_2$  удаляют дистилляцией. На небольшой лабор. установке оптимальные условия гидрогенизации достигались при размере частиц катализатора 120-200 меш (содержащего 4% Pd на носителе —  $\text{SiO}_2$ , С, цеолиты). Приведены данные о влиянии на ход процесса типа катализатора и размера его частиц, эффекта перемешивания, pH и конц-ии р-ров, размера колонны и способов проведения процесса. Даны схемы лабор. и промышленного получения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В. Герцовский

**5К62. Обработка поваренной соли.** Allday Coningsby, Belford Terence Neil. Salt crystals. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 818385, 19.08.59.—Для уменьшения слеживаемости при хранении к поваренной соли прибавляют 0,0001-1,0 вес. % (0,0002-0,05%) комплексных соединений Co, Ni, Fe, Cr и W ( $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{COI}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ,  $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NaPO}_3)_n$ ), которые прибавляют к сухой соли в виде водн. р-ра или в твердом виде к р-ру NaCl, идущему на выпаривание и сушку. В. Герцовский

**5К63. Установка для получения рассолов с высокой концентрацией соли из морской воды.** Йосимото Кокки. Японск. пат. 724, 4.02.60.—На бортах судна находятся водяные колеса, приводимые в движение морскими течениями и связанные с всасывающим насосом. По системе трубопроводов насос подает морскую воду в выпарную установку. Даны схемы. М. Гусев

**5К64. Усовершенствования в области производства соли.** Coulter Michael Oliver, McLean Colin Derek. Improvements in or relating to the manufacture of salt. [Murgatroyd's Salt & Chemical Co. Ltd.]. Англ. пат. 829211, 2.03.60.—Для уменьшения слеживаемости поваренной соли к ней добавляют 0,00002-0,01%  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{COI}$  или  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOI}$ , обрызгивая ее водн. р-ром этих реагентов или перемешивая насыщ. солевой рассол с данными реагентами. И. Денцова

**5К65. Способ превращения триполифосфата натрия формы I в форму II.** Procédé de transformation du tripolyphosphate de sodium forme I en tripolyphosphate forme II. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1223264, 16.06.60.— $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ , полученный дегидратацией смеси  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и содержащий в значительном кол-ве форму I, нагревают (можно в том же аппарате) с добавлением катализаторов, напр.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , мочевины, гуанидина,  $\text{H}_2\text{O}$  и др., для превращения формы I в форму II. Т-ру и продолжительность нагревания устанавливают предварительным опытом. Напр., при нагревании  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ , содержащего 24% формы I, в течение 45 мин. при  $300^\circ$  в присутствии 2%

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  получен продукт с содержанием ~3% формы I, а при нагревании этой же смеси в течение 15 мин. при  $450^\circ$  — с содержанием ~1% формы I. Г. Рабинович

**5К66. Способ получения фосфатов.** Edwards James W. Method of producing phosphates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2920939, 12.01.60.—Усовершенствование способа получения триполифосфатов Na (или K), в частности триполифосфата с высоким содержанием формы II (низкотемпературной), дегидратированием смеси других фосфатов с мол. отношением  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  от 1,5 до 1,8 и  $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (конституционная) < 10 при т-ре ниже т-ры плавления триполифосфата заключается в том, что для ускорения дегидратации к исходной смеси добавляют  $\geq 1\%$  триполифосфата, предпочтительно в виде более эффективного  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-I}$  или  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (приведена диаграмма зависимости содержания  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-II}$  в продукте, полученном при добавлении 5% указанных форм триполифосфата и без добавления, от продолжительности нагревания). Для получения  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , не содержащего других фосфатов, рекомендуется смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (2 моль) с  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1 моль). Е. Брудкус

**5К67. Составы, содержащие неорганические фосфаты, способы их получения и применения.** Metcalf Joe S. Inorganic phosphate compositions, and methods for the preparation and utilization thereof. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2904513, 15.09.59.—К гранулированному безводн. На-триполифосфату, содержащему < 10% формы I (высокотемпературной), нагретому и поддерживаемому при т-ре >  $100^\circ$ , добавляют, предпочтительно распылением, водн. р-р смеси полимеризованных Na-фосфатов, напр. фосфатных стекол с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1-1,67$ , с длиной цепи > 3 (в среднем > 5 атомов P), в кол-ве 0,01-10% (0,1-5%) от веса сухого продукта. Полученный продукт применяется в моющих составах, причем гидратация и кристаллизация На-триполифосфата из водн. р-ров сильно замедляются. Приведена диаграмма. Е. Брудкус

**5К68. Усовершенствование производства ортофосфатов щелочных металлов.** Perfectionnement à la fabrication des orthophosphates alcalins. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1211677, 17.03.60.—Р-р ортофосфатов щел. металлов для произ-ва полифосфатов получают нейтр-цией экстракционной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  солями щел. металлов в присутствии в-в, способствующих осаждению примесей. Процесс ведут в 2 ступени (без промежуточной фильтрации): в 1-й до соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 + 1-1,2$  (1,08-1,10) во 2-й — до заданного соотношения, а затем фильтруют р-р. Пример. В 1-й смеси при 35° подают непрерывно  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , активированный уголь,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,05$ , во 2-й при  $70^\circ$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до соотношения 1,67; в 3-м смеси р-р разбавляют водой до уд. в. 1,296. Затем р-р фильтруют. Лепешка содержит 7,3% всей  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Продолжительность пребывания в 1-м смеси 70 мин., во 2-м 40 мин., в 3-м 30 мин. Е. Брудкус

**5К69. Способ получения тринатрийфосфата из щелочов алюмината натрия, содержащих также едкий натр, фосфорную кислоту и фтор.** Huber Hans. Verfahren zur Herstellung von Trinatriumphosphat aus natriumalkalischen, Phosphorsäure und gegebenenfalls Fluor enthaltenden Natriumaluminatlaugen. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1058033, 19.11.59.— $\text{AlPO}_4$  (или продукт, полученный при пирогенетич. разложении  $\text{AlPO}_4$  в смеси с содой), содержащий F, обрабатывают при т-ре от  $60^\circ$  до т-ры кипения конц. р-ром NaOH или щелоками, полученными в процессе Байера и содержащими  $\text{NaAlO}_2$ , NaOH и F. Затем отделяют образовавшиеся кристаллы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  от конц. р-ра  $\text{NaAlO}_2$ . Маточный р-р разбавляют промышленными

водами 1-двойная 5К70. фосфаты le Otto von weit natrium A.-G.). П добавляе слое воз водным обрызгив 5К71.

солов. 2 magnesi 19.01.60. смесь С KCl 2,6, нтом К большем много дл отстаив жайший Mg, час цию осе тляют пующий для ос в р-ре контакт этом сл обходим ната с двойно ными I дьях. П боната карбон до пол дия на лучени  $\text{MgCO}_3$  5К72. Сироп технич Смеси 250 мме (разме 1:2 — после в слу или Н смесь, до 400 гают

5К73. С. Про 291438. измельч в течени су) — 4 обь приче зе ос ких с пром: возвр превт или 1 меши

5К74. С. Про 291438. измельч в течени су) — 4 обь приче зе ос ких с пром: возвр превт или 1 меши



3% фор-  
течение  
мы I.  
обинич  
wards  
(Monsan-  
Усовер-  
ратов Na  
оком со-  
дегид-  
отноше-  
онститу-  
трипо-  
ения де-  
1% три-  
эффект-  
диаграм-  
ункте, по-  
м трипо-  
ельности  
жащего  
Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,  
Бруцкус  
фосфе-  
et al  
methods  
anto Che-  
анулиро-  
жащему  
детому  
т, пред-  
олимери-  
л с соот-  
е >3  
% (0,1-  
продукт  
атания и  
и р-ров

Бруцкус  
ортофос-  
à la fab-  
des Ma-  
Saint-  
7.03.60.—  
полфос-  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, со-  
обствую-  
ступен  
отноше-  
о зада-  
и м. р.  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  
в соот-  
a<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до-  
ляют во-  
шка со-  
ребыва-  
и, в 3-м  
Бруцкус  
из ще-  
едки  
n.s. Ver-  
phat aus  
nenfalls  
hemische  
O<sub>4</sub> (или  
пожени  
атывают  
аОН или  
содержа-  
разова-  
от конц-  
ывными

водами и охлаждают до ~20°; при этом осаждается двойная соль 2Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·NaF·19H<sub>2</sub>O. Е. Бруцкус

5K70. Способ перевода безводного тетраатрийфосфата в быстро растворимое состояние. Pfen-  
le Otto, Schill Karl. Verfahren zur Überführung  
von weitgehend wasserfreiem in rasch lösliches Tetra-  
atriumphosphat. [Chemische Fabrik Budenheim.  
A.-G.] Пат. ФРГ 973311, 21.01.60.—К безводн. Na<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  
добавляют 0,5—5% воды, обрабатывая его в тонком  
слое воздухом с относительно высокой влажностью или  
водяным паром, напр., во вращающемся барабане, или  
образыгивая водой. Г. Рабинович

5K71. Метод переработки магниевых-содержащих рас-  
солов. Thomsen Alfred M. Method of processing  
magnesium bearing brines. Пат. США 2921835,  
19.01.60.—Рассол, содержащий Mg с небольшой при-  
месью Ca (состав в %: MgCl<sub>2</sub> 25, MgSO<sub>4</sub> 2, CaSO<sub>4</sub> 0,18,  
KCl 2,6, NaCl 1,5, LiCl 0,2, Br 0,1), обрабатывают карбо-  
натов K, Na, Li или NH<sub>4</sub>, взятым в двойном (или  
большем) избытке против стехиометрически необходи-  
мого для р-ции с присутствующим в р-ре Ca. Смесь  
отстаивают, отделяя затем осветленный р-р, не содер-  
жащий Ca, от густой суспензии карбонатов Ca и  
Mg, часть которой непрерывно возвращают на опера-  
цию осаждения карбонатов. Осветленный р-р кон-  
тактируют с карбонизованным аммиачным р-ром, посту-  
пающим с последующих стадий в кол-ве, достаточном  
для осаждения в виде MgCO<sub>3</sub> 50% присутствующего  
в р-ре Mg. Осадок отделяют от р-ра, который вновь  
контактируют с аммиачным р-ром, кол-во которого в  
этом случае должно превышать стехиометрически не-  
обходимое для осаждения Mg в виде двойного карбо-  
ната с аммонием. После отделения осадка кристаллов  
двойной соли часть р-ра контактируют с газообраз-  
ными NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>, полученными на последующих ста-  
диях. Получаемый р-р используют для осаждения кар-  
боната и двойного карбоната Mg. Осадок двойного  
карбоната суспендируют в воде, суспензию нагревают  
до полного удаления CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>, которые используют  
для насыщения р-ра на предыдущей стадии. При по-  
лучении CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> в осадок одновременно выделяется  
MgCO<sub>3</sub>. И. Магидсон

5K72. Получение безводного хлорида магния. Ино  
Сиро, Оттаи Ясуо [Председатель промышленно-  
технического Совета]. Японск. пат. 3213, 30.04.59.—  
Смешивают порошкообразные (размер частиц 200—  
250 меш) MgO, MgCO<sub>3</sub> или Mg(OH)<sub>2</sub> и древесный уголь  
(размер частиц 120—150 меш) в весовом отношении  
1:2—4, загружают в печь и нагревают до 300—600°,  
после чего подают Cl<sub>2</sub>, фосген или их смесь, добавляют  
в случае необходимости газообразный восстановитель  
или N<sub>2</sub> и в псевдооживленном состоянии хлорируют  
смесь. Полученный в процессе р-ции MgCl<sub>2</sub> нагревают  
до 400—650° и, пропуская сквозь него воздух, выжи-  
гают содержащийся в небольшом кол-ве угля.

В. Зломанов  
5K73. Получение Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Vickery Ronald  
S. Production of Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. [Horizons Inc.] Пат. США  
2914380, 24.11.59.—Природный фосфат, прокаленный и  
измельченный до размера частиц <0,15 мм (1 вес. ч.),  
разлагают 60—100%-ной (85%-ной) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (>1,8 вес. ч.)  
в течение 2 час. при 110—135° (125°). Продукт разложе-  
ния растворяют в воде (взятой в равном кол-ве по ве-  
су) и отделяют нерастворимый остаток (SiO<sub>2</sub>). Из  
фильтрата органич. р-рителем, напр. бутанолом (3,5-  
4 объема на 1 объем фильтрата), экстрагируют H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  
причем вследствие понижения ее конц-ии в водн. фа-  
зе осаждается Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, который отделяют от жид-  
ких фаз. Затем отделяют водн. фазу от органической,  
промывают последнюю водой для извлечения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, и  
возвращают раздельно H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и р-ритель в цикл. Для  
превращения в трехзамещенный фосфат щел. металла  
или NH<sub>4</sub> растворяют Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в горячей воде и пере-  
мешивают с горячим р-ром карбоната или сульфата

соответствующего металла или NH<sub>4</sub>; при этом осаж-  
дается CaCO<sub>3</sub> или CaSO<sub>4</sub>, который отделяют. Затем из  
р-ра упариванием или кристаллизацией получают ук-  
азанные фосфаты. Для превращения в трехзамещенный  
фосфат Fe, Co, Al, Cu р-р Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> нагревают с хлор-  
идом (или карбонатом) соответствующего металла и  
нейтрализуют свободную к-ту до pH 6; при этом осаж-  
дается фосфат металла. Приведена схема. Е. Бруцкус

5K74. Получение диборана. Kanda Frank A.,  
King Aden J., Clark Charles C. Preparation of  
diborane. [Olin Mathieson Chemical Corp.] Пат. США  
2918352, 22.12.59.—Диборап получают р-цией CaB<sub>6</sub> с  
элементарной S в атмосфере H<sub>2</sub> при 700—1800°. Вместо  
CaB<sub>6</sub> можно использовать B, карбиды бора и бориды  
Mn, Ba, Ni, Mg, Co, Al, Cu, Cr, Si, W, Mo или Ti. При-  
мер. Смесь CaB<sub>6</sub> 4,08 г, S 0,2 г помещают на Ta-пла-  
стинку, расположенную в графитовой трубе, которая в  
свою очередь находится в кварцевой трубе, и выдержи-  
вают при 1050° в течение 30 мин. в токе H<sub>2</sub> (2 л/мин).  
Установка охлаждается проточной водой. Газообразные  
продукты р-ции охлаждают жидким азотом. Получают  
0,3 мг диборана. В. Шацкий

5K75. Способ одновременного получения трихлор-  
силана и четыреххлористого кремния. Кафиров  
М. И., Андрианов К. А., Трофимова И. В., Со-  
лодкина К. К., Голубцов С. А., Бялко В. К.,  
Дарашкевич Р. Л., Балабин И. Е. Авт. св. СССР  
120510, 19.06.59.—Взаимодействие Si или его сплавов с  
HCl осуществляют в псевдооживленном слое. В реактор  
загружают 100 г порошкообразного технич. ферросили-  
ция (размер частиц 0,075—0,25 мм). Массу сумат 3 ча-  
са в токе N<sub>2</sub> при 350—400°, после чего в реактор подают  
снизу вверх со скоростью 0,7 л/мин безводн. HCl, полу-  
чаемый, напр., в качестве отхода при взаимодействии  
SiCl<sub>4</sub> со спиртом. Синтез проводят при 690—700°. Про-  
дукты р-ции проходят через холодильник и конденса-  
руются в ловушке, охлаждаемой смесью твердой CO<sub>2</sub>  
с ацетоном. Состав конденсата 10,6% S и 86,3% SiCl<sub>4</sub>.  
Производительность 460 г смеси на 1 кг массы в 1 час.  
При загрузке 100 г сплава Si-Cu, отработанного при  
получении метилхлорсиланов и содержащего 22,9% Cu,  
за 5 час. получают 200 г конденсата, содержащего 70%  
SiHCl<sub>3</sub> и 28% SiCl<sub>4</sub>, и улавливают 85 г непрореагиро-  
ванного HCl и 7 г H<sub>2</sub>. Производительность 406 г смеси  
на 1 кг массы в 1 час. Б. Фабричный

5K76. Устройство для подачи реагентов в реактор  
для производства галогенидов некоторых металлов.  
Groves James Dennis. Reactor feed method and  
apparatus. [British Titan Products Co. Ltd.] Англ. пат.  
835439, 18.05.60.—Тонкоизмельченные руды (рутил) и  
кокс подают в вертикальную цилиндрич. камеру, раз-  
деленную на 2 отсека вертикальной перегородкой, не  
доходящей до дна. В нижнюю часть камеры подают  
инертный газ (азот или аргон), который проходит  
сквозь пористую горизонтальную перегородку и псев-  
дооживляет шихту, содействуя полному перемешива-  
нию частиц и удалению с их поверхности увлеченного  
воздуха. Часть инертного газа уходит по трубе, верх-  
няя часть которой имеет большое сечение для умень-  
шения скорости газа и уноса частиц; другая часть идет  
в реактор, в котором происходит хлорирование частиц  
руды. При установившемся режиме работы уровень  
псевдооживленного слоя в первом по движению газа  
отсеке выше, чем в последующем, что способствует не-  
прерывному поступлению пылегазово-й смеси и исклю-  
чает возможность прорыва навстречу ей паров хлорида  
металла (TiCl<sub>4</sub>). Даны пример и схема. В. Герпоский

5K77. Установка для получения губчатого титана  
восстановлением четыреххлористого титана метал-  
лическим магнием. Исидзука Хиро-си. Японск. пат.  
6851, 29.08.57.—В вертикальной нагревательной печи ус-  
тановлены два вертикальных полых цилиндра один  
внутри другого. Внутренний цилиндр можно свободно  
вставлять во внешний. Внутренний цилиндр в дне

имеет отверстие, через которое по питательной трубе в цилиндр подают необходимый для проведения р-ции расплавленный Mg. В верхнюю часть этого цилиндра через крышку, по питательной трубе, подают  $TiCl_4$ . Образующийся в результате р-ции  $MgCl_2$  по отдельному трубопроводу отводят в электролизер, соединенный с установкой. В электролизере  $MgCl_2$  подвергают электролизу и получают металлич. Mg, который вновь возвращают в цикл. Образующийся во внутреннем цилиндре губчатый Ti периодически выводят из установки. Приведена схема установки. М. Гусев

**5K78.** Извлечение германия. Manns Thomas J. Recovery of germanium values. [Philco Corp.]. Пат. США 2910346, 27.10.59.—Для извлечения Ge из водного р-ра, содержащего (в вес. %): HF (к-та) 1—50, окислителя ( $HNO_3$ , Br, неорганич. перекись или их смесь) 1—65 и Ge 0,2—2, к нему добавляют 0,5—4 моля  $H_2SO_4$  (~95%) на моль Ge; р-р для получения  $GeO_2$  упаривают досуха при  $t$ -ре  $\geq 50^\circ$ . Пример. К 78,2 г р-ра ( $HNO_3$  35 мл, HF (к-та) 15 мл,  $CH_3COOH$  40 мл), содержащего 1,900—1,913 г Ge, добавляют 100%-ную  $H_2SO_4$ . После перемешивания р-р упаривают в платиновой чашке. Белый осадок является чистой  $GeO_2$ . При молярном отношении (МО)  $H_2SO_4$ : Ge = 2,11:1 получают 2,681 г  $GeO_2$  с выходом Ge 97,3%; при МО = 2,73:1—2,666 г  $GeO_2$  с выходом Ge 97,3%; при МО = 3,4:1—2,711 г  $GeO_2$  с выходом Ge 98,9%. При МО = 1,36:1 получено 2,477 г  $GeO_2$  с выходом Ge 89,1%. П. Новиков

**5K79.** Получение основного сульфата свинца. Такака Ясуо, Такаси Кэйдзо. [Сакаи кагаку когё кабусики кайся]. Японок. пат. 2272, 9.04.59.—Водный р-р ацетата свинца или смесь его с  $PbO$  взаимодействует при  $40^\circ$  с растворимой солью сернистой к-ты (ортосульфитом свинца или  $Na_2SO_3$ ) или же с  $SO_2$  (газ). Метод позволяет получать различные основные сульфаты свинца от двухосновного до четырехосновного. В. З.

**5K80.** Получение ортофосфорной кислоты высокой концентрации. Реугас Georges, Marquie René. Procédé pour la production d'acide orthophosphorique à haute concentration. [Omnium de Produits Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture «OPCIA»]. Франц. пат. 1220020, 20.05.60.— $H_3PO_4$  (75%-ную), предварительно подогретую в теплообменнике, упаривают при перемешивании в 2 ступени: в 1-й до конц-ии 92%, нагревая при  $\sim 150^\circ$  электр. током с помощью графитовых электродов, во 2-й до желательной конц-ии, включая практически безводн. к-ту, при  $\leq 165^\circ$ , нагревая слой жидкости определенной высоты ИФ-лучами. Затем к-ту охлаждают до  $t$ -ры несколько выше  $t$ -ры плавления, после чего она поступает в кристаллизатор, снабженный шнеком. Полученная  $H_3PO_4$  практически не содержит пирофосфорной к-ты. Приведена схема.

**5K81.** Установка для синтеза соляной кислоты с железными трубками. Сумида Кадзую. [Райфан когё кабусики кайся]. Японок. пат. 314, 19.01.60.—Установка состоит из двух соосных вертикальных железных труб, в кольцевом пространстве между которыми непрерывно циркулирует холодная вода. В нижней части внутренней трубы, по которой поступает смесь  $Cl_2$  и  $H_2$ , установлена горелка, изолированная для предупреждения прорыва пламени трубой из кислотоупорного термостойкого материала (графита, кислотоупорного пемента). М. Гусев

**5K82.** Получение марганца.—Procédé de fabrication de manganèse. [Jean-Lucien Andrieux, Etienne Bonnier]. Франц. пат. 1216402, 25.04.60.—Смесь Fe-Mn-карбида и сплава, содержащего элемент, обладающий высоким сродством с углеродом (В, Cr, Ti, Si, Al, U), доводят до  $1400$ — $1600^\circ$  при давл.  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст., в результате чего происходит дистилляция с последующей конденсацией марганца. И. Деясова

**5K83.** Получение кислородных производных брома в твердом состоянии и получающиеся при этом про-

мышленные продукты. Leclerc Jacqueline, Mlle, Kircher René. Procédé d'obtention de dérivés oxygénés du brome, à l'état solide, et produits industriels en résultant. [Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture (SECPA)]. Франц. пат. 72718, 28.04.60.—В р-ре NaBrO, содержащем  $\sim 500$  г активного Br, при pH  $\sim 11$ —12 и  $0^\circ$  происходит разложение по р-ции  $NaBrO \rightarrow NaBrO_2 + NaBr$ . После стабилизации из р-ра удаляют неразложившийся NaBrO добавлением аммиачного р-ра при охлаждении до  $-10$ — $-15^\circ$ . После концентрирования р-ра, напр. выпариванием в вакууме при  $10$ — $15^\circ$ , отфильтровывают осадок NaBr и  $NaBrO_2$ . Фильтрат охлаждают до  $0^\circ$ , при этом выпадает осадок, содержащий преимущественно  $NaBrO_2$ , который отфильтровывают и очищают от примесей рекристаллизацией в водном р-ре натриевой соли. И. Д.

**5K84.** Способ и установка для получения синтетических окислов железа из спиралевидных стальных стружек, предусматривающий использование теплоты процесса. Spaček Ladislav, Blecha Otakar, Nimrichter František, Bělák Jaroslav, Mašek Vladimír, Křížo Stefan. Způsob a zařízení pro výrobu syntetických kyslíčků železa z vinitých ocelových třísek využitím vlastního tepla. Чехосл. пат. 92038, 15.10.59.—Синтетич. Fe-окислы ( $Fe_2O_3$ ) получают в печи, которую разжигают дровами. В нижней части печи оставляют раскаленные угли, на них насыпают железные стружки, которые воспламеняются и выделяют в кончик части печи необходимое для плавления новых порций стружек кол-во тепла. С этого момента стружки загружают непрерывно в кол-ве, соответствующем объему печи. Сверху печи свежие стружки подогреваются теплом отходящих газов, причем сгорают находящиеся в них масла и примеси, ниже стружки плавятся; расплав стекает в кончик. Часть, где экзотермически окисляется противотоком горячего воздуха [здесь развивается максим.  $t$ -ра и потому стенки выложены огнеупором (хромомagneзит, SiC, графит,  $Al_2O_3$ )], а затем поступает в форму. При непрерывном процессе формы перемещаются по туннелю, в котором противотоком движется подогреваемый воздух. При получении гранулированных окислов расплав капает на наклонную охлаждаемую металлич. плиту. В. Елинек

См. также: Изготовление SiC для полупроводников 5K283

## Получение и разделение газов

Редактор В. Г. Фастовский

**5K85.** Роль озона в химической технологии. Lutz Garson A. Ozone's role in chemistry and technology. «Battelle Techn. Rev.», 1960, 9, № 6, 9—15 (англ.).—Кратко рассмотрены физ. и хим. свойства газообразного и жидкого озона, способы его анализа, конструкции промышленных озонаторов и вспомогательной аппаратуры, а также применение озона для очистки воды, дезодорации воздуха, отбеливания хлопчатобумажных тканей, получения промежуточных продуктов процессов полимеризации, фармацевтики и парфюмерных продуктов, в качестве ракетного топлива и т. д.

**5K86.** Стабильность жидкого озона в контакте со стеклом и другими веществами. Lamneck John H., Jr. Stability of liquid ozone in glass and in contact with various substances. «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 2, 233—235 (англ.).—Исследовалась стабильность жидкого озона в процессе хранения его при  $t$ -рах  $-18^\circ$ — $-112^\circ$ . Поверхность стекла, предварительно очищенная четыреххлористым углеродом, хромовой смесью и дистил. водой и тщательно высушенная, а также большинство чистых металлов и их соединений

не вызывает заметного разложения  $O_3$  в процессе хранения. Для некоторых в-в имеет значение состояние смеси; напр., углеводороды парафинового ряда (этан и пропан) в спокойном состоянии не реагируют с  $O_3$ , но смесь взрывается, если ее пытаются делить. В то же время с ненасыщенными углеводородами  $O_3$  взрывает и в спокойном состоянии. Существенное значение имеет предварительная обработка материала, напр., свежий губчатый никель разлагает  $O_3$  довольно быстро, а после известной выдержки в  $O_3$  не реагирует с ним. Угловая сажа не взаимодействует с  $O_3$ , но смесь с активированным углем взрывается немедленно и т. д. Некоторые из исследованных в-в не реагируют с газообразным  $O_3$ , однако наличие многих в-в приводит к быстрому разложению газообразного  $O_3$ ; борогидрид лития вызывает взрыв. А. Ровинский

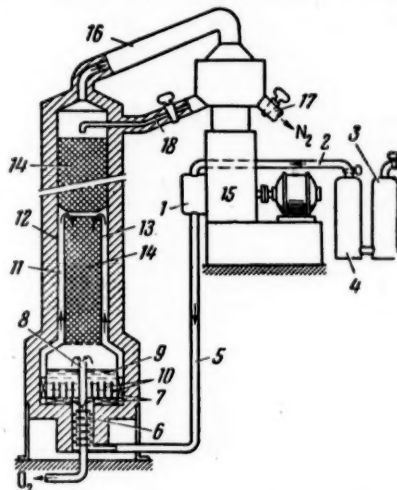
5K87. Производство углекислоты и сухого льда. 2. Nurmberger K., Kubli H. Production of carbon dioxide and dry ice. 2. (Mod. Refrig., 1960, 63, № 745, 404, 407—408, 411—412, 445 (англ.).—Выведено ур-ние для расчета энергозатрат на сжижение чистой  $CO_2$ , находящейся при давл. 1 атм и т-ре 20°, осуществляемое при различных давлениях и т-ре в конденсаторе. Построена номограмма для определения энергозатрат на сжижение  $CO_2$ , находящейся в смеси с инертными газами, содержание которых составляет до 30 об.%, в зависимости от давления и т-ры в конденсаторе. Хранение небольших кол-в жидкой  $CO_2$  осуществляется в обычных стальных баллонах при т-ре окружающей среды, а больших кол-в — в спец. резервуарах при пониженной т-ре, которая поддерживается за счет испарения  $CO_2$ : образующаяся газообразная  $CO_2$  сжижается вне резервуара и возвращается обратно. Кратко описан процесс получения сухого льда. Сообщение 1 см. РЖХим. 1960, № 20, 81641. Ю. Петровский

5K88. О пористости масс для ацетиленовых баллонов. Стрижевский И. И. «Тр. Всес. н.-и. ин-та автоген. обработки металлов», 1960, вып. 7, 177—186.—Пористые массы для ацетиленовых баллонов рассматриваются с точки зрения их структуры и относительного объема макропор, переходных пор и микропор. Адсорбенты, применяемые в качестве пористых масс, должны обладать миним. объемом микропор, так как находящийся в них ацетон не растворяет ацетилен и поэтому является балластом. Весь объем р-ра ацетилена в ацетоне находится в переходных и макропорах, суммарный объем которых должен составлять 1,5—2 см<sup>3</sup>/г. Для повышения эффективности ацетиленовых баллонов целесообразно применять литые пористые массы, поскольку в баллонах с трамбованными массами промежутки между зёрнами составляют значительный объем — до 25% общей емкости баллона. А. Ровинский

5K89. Разделительный аппарат для получения кислорода методом глубокого охлаждения. Берго Б. Г. Авт. св. СССР 129211, 15.06.60.—Предложена технологич. схема воздухооделительной установки низкого давления, отличающейся применением противоточного испарителя — дефлегматора (ПВД) с тарелками или насадкой в межтрубном пространстве. Воздух (В) сжимается до 4 атм, подвергается охлаждению и очистке в регенераторах, причем 20% В отбирается из средней части регенераторов и подвергается расширению в турбодетандере, откуда поступает в ректификационную колонну. В нижней части колонны размещен ПВД, в трубки которого снизу вводится 55% В после охлаждения в регенераторах. В ПВД получают жидкость, обогащенную  $O_2$ , и газообразный  $N_2$ , который подвергается расширению в турбодетандере с 4 до 2,4 атм, а затем сжимается и используется в качестве флегмы. Остальной В сжимается и вводится в верхнюю часть колонны. Жидкость, стекающая в колонне, поступает в межтрубное пространство ПВД, где на тарелках или

насадке происходит дальнейшее ее обогащение с получением внизу чистого  $O_2$ . Ю. Петровский

5K90. Колонна для фракционирования газовой смеси. Ster Johannes van der. Gas-fractionating column. [North American Philips Co., Inc.]. Пат. США 2915883, 8.12.59.—Патентуется воздухооделительная установка, отличающаяся применением газовой холодильной машины (РЖХим, 1959, № 11, 39554) и насадочной ректификационной колонны, в которой исключается возможность стекания жидкости вдоль стенок и обеспечивается равномерное распределение ее по насадке. Атмосферный воздух (В) засасывается воздуходувкой 1 по линии 2 через баллоны 3 и 4, где происхо-



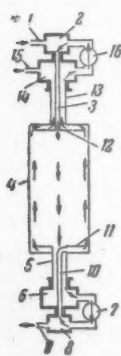
дит очистка В от влаги и  $CO_2$ , и под небольшим избыточным давлением по линии 5 направляется в ректификационную колонну. В нижней ее части происходит охлаждение В, омывающего ребристые металл. поверхности 6 и 7, связанные с трубой 8 для вывода продукционного  $O_2$  и испарителем 9 колонны, в котором кипит  $O_2$ . Кипение  $O_2$  происходит за счет теплоты, отдаваемой В; передаче теплоты содействуют ребра 10, связанные с днищем 9 и омываемые жидким  $O_2$ . Затем В поднимается по кольцевому каналу 11, образованному корпусом 12 колонны и обечайкой 13, содержащей насадку 14; при этом В дополнительно охлаждается, обуславливая испарение жидкости, стекающей у стенок 13, благодаря чему улучшается разделительное действие насадки 14, так как исключается отрицательное влияние пристеночного эффекта, характерного для насадочных колонн. Выше места ввода В в колонну также помещена 14, которая орошается жидким  $N_2$ , полученным в газовой холодильной машине 15; из колонны по линии 16 газообразный  $N_2$  поступает в 15, где конденсируется; часть жидкого  $N_2$  по линии 17 выводится в качестве продукта, а остальное кол-во  $N_2$  по линии 18 стекает в колонну. Часть газообразного  $O_2$ , полученного при кипении в 9, отбирается по трубе 8, а остальное кол-во движется навстречу стекающей по 14 жидкости. Ю. Петровский

5K91. Установка и способ разделения газовых смесей. Hughes Robert W., Collins Samuel C. Apparatus for and method of separating gases. [Joy Manufacturing Co.]. Пат. США 2919555, 5.01.60.—Патентуется способ запуска и отогрева воздухооделительной установки низкого давления, отличающийся надежностью и эффективностью. Воздухооделительная установка включает регенераторы-рекуператоры с некомпенсированным каналом на потоке сжатого воздуха,



теплообменник-ожижитель, через который проходит обратный поток  $N_2$ , и турбодетандер на воздушном потоке. При запуске установки ожижитель выключается и осуществляется циркуляция воздуха через регенераторы-рекуператоры и турбодетандер, причем расширенный воздух выводится через азотные каналы. Ожижитель включается только после охлаждения воздуха до  $t$ -ры, исключающей возможность отложения влаги и  $CO_2$  в нем: при этом поток из турбодетандера проходит в межтрубном пространстве ожижителя. Жидкость, образующаяся при дросселировании воздуха, скапливается в испарителе нижней колонны воздухооделительного аппарата и используется для его охлаждения и налаживания процесса ректификации. Для отогрева ожижителя при возрастании перепада давления на потоке воздуха в процессе эксплуатации установки выключают турбодетандер, используя обводную линию. Уменьшение холодопроизводительности обуславливает повышение  $t$ -ры в ожижителе и делает возможным удаление выделившихся в нем примесей. Детально описан регламент пуска и отогрева на основании приведенной технологич. схемы установки. Ю. Петровский

**5K92. Устройство для разделения смесей газообразных компонентов с различными молекулярными весами.**—Vorrichtung zum Trennen gasförmiger Komponenten verschiedenen Molekulargewichtes. (Hans Martin).



Пат. ФРГ 1060360, 10.12.59.—Патентуется аппарат непрерывного действия для разделения газовых смесей в поле центробежных сил, отличающийся высокой эффективностью. Исходная смесь по линии 1 вводится в камеру 2, откуда через полый вал 3 поступает во внутреннюю полость быстро вращающегося ротора 4, где под действием центробежных сил тяжелые молекулы перемещаются к периферии, а легкие молекулы — к оси вращения. Смесь, обогащенная компонентом с меньшим молекулярным весом, выводится через кольцевой канал 5 в камеру 6, откуда засасывается газодувкой 7 и подается в камеру 8; часть газа выводится из 8 по линии 9 в качестве продукта, а остальное кол-во через полый вал 10 возвращается в периферийную часть 4, для чего служит направляющая перегородка 11. Смесь, обогащенная компонентом с большим молекулярным весом, направляется перегородкой 12 в кольцевой канал 13, через который поступает в камеру 14; отсюда часть газа по линии 15 выводится в качестве продукта, а остальное кол-во с помощью газодувки 16 подается в 2, где смешивается с поступающим свежим газом.

Ю. Петровский  
**5K93. Водородный генератор.** Мальцев М. Н., Долгин И. М., Пиказин Я. С. Авт. св. СССР 125242, 8.01.60.—Предлагается конструкция газогенератора для получения  $H_2$  путем р-ции между химикатами и водой, отличающаяся тем, что емкость для воды установлена непосредственно на верхней части реактора и соединена с ним трубопроводом, на котором смонтирован дозировочный пробковый кран. Это позволяет уменьшить габариты аппарата и дозировкой воды осуществлять непрерывное выделение  $H_2$  с регулируемой скоростью. А. Ровинский

**5K94. Установка для получения твердой углекислоты (двуокиси углерода).** Соколов В. Н. Авт. св. СССР 126505, 1.03.60.—Предлагается установка для получения твердой углекислоты, отличающаяся тем, что с целью уменьшения габаритов установок, сокращения холодопотери и повышения ее производительности применен двухступенчатый ротационный компрессор, а также теплообменник-рекуператор и турбодетандер, установленные на циклоне. А. Ровинский

## УДОБРЕНИЯ

Редактор И. Л. Гофман

**5K95. Перспективы производства и применения минеральных удобрений в Восточной Сибири.** Вольфович С. И., Турчин Ф. В., Иоффе Я. А., Левин А. М. В сб. «Развитие производ. сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 114—126.—См. РЖ Хим., 1959, № 19, 68458.

**5K96. Продукты конденсации мочевины с формальдегидом. I. Условия получения монометиломочевины.** Hayase Tatsuo. Über die Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten. I. Über die Bedingungen der Darstellung von Monomethylharnstoff. «Soil and Plant Foods», 1959, 5, № 3, 120—126 (нем.).—Исследования влияния условий на р-цию получения монометиломочевины показали, что максим. выход ее достигается при мол. отношении мочевины : формальдегид-1 : 1,  $t$ -ре  $10^\circ$ , продолжительности р-ции при перемешивании 4 часа, pH 7—11, конц-ии мочевины — насыщ. р-р в воде, добавке  $NH_3$  в незначительном кол-ве. Библ. 14 назв.

Из резюме автора

**5K97. Улучшение упарки фосфорной кислоты.** Bennett Richard C. Taming phosphoric acid evaporations. «Chem. Process. (USA)», 1960, 23, № 7, 123—125 (англ.).—Приведены схема и описание вакуумвыпарного аппарата с выносным кипятильником, покрытым свинцом или гуммированным; трубы изготовлены из углеродистого материала. Для облегчения очистки аппаратуры, экстракционную  $H_3PO_4$  концентрируют (по способу Weber'a) на 2—3% выше заданной конц-ии, а затем смешивают со слабой к-той, поступающей на упарку. При этом осаждаются содержащиеся в к-те примеси. Осадок отделяется в отстойнике. Очищ. к-та, циркулирующая в системе, возвращается в аппарат в таком кол-ве, что за одно прохождение через аппарат ее конц-ия повышается на ~2%. В новейших установках вместо отстойника устанавливают под аппаратом мешалку; осадок вместе с к-той циркулирует через аппарат, но не отлагается на кипятильных трубках вследствие высокой скорости циркуляции и небольшого объема всей жидкости. Аппарат выдает к-ту конц-ией на ~2% выше, чем в способе Weber'a. После 60—70 час. непрерывной работы аппаратуру промывают в течение 8—12 час. горячей подкисленной водой при пониженной скорости циркуляции и работе под вакуумом. В новой системе коррозия и забивание трубок значительно уменьшились.

Г. Рабинович  
**5K98. Вычисление химического состава осадка, получаемого при осаждении дикальцийфосфата.** Mooney R. W., Comstock A. J., Goldsmith R. L., Meisenhelter G. J. Predicting chemical composition in precipitation of calcium hydrogen orthophosphate. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 5, 427—428 (англ.).—На основании статистич. анализа мол. отношения  $Ca : P$  в осадке, полученном при р-ции  $(NH_4)_2HPO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaHPO_4 + 2NH_4Cl$ , выведено ур-ние, позволяющее рассчитать хим. состав осадка в зависимости от условий р-ции. Обычно мол. отношение  $Ca : P > 1$ , что объясняется наличием гидроксипапатита в осадке. Приведены графики зависимости мол. отношения  $Ca : P$  от  $t$ -ры и конц-ии  $CaCl_2$  и  $(NH_4)_2HPO_4$ . Установлено, что наиболее благоприятными условиями осаждения  $CaHPO_4$  являются:  $t$ -ра  $65^\circ$  при средних конц-иях компонентов или  $95^\circ$  при высоких конц-иях; промежуточные  $t$ -р следует избегать. Библ. 8 назв. Е. Брукс

**5K99. Структура кальциймагнийсиликофосфатного удобрения в расплавленном состоянии.** Kanazawa Takafumi. «Korô kagaku zasshi, Kogyô kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 930—933, A50—A51 (японск.; рез. англ.).—Для исследований структуры  $Ca-Mg$ -силикофосфатного удобрения в расплавленном состоянии были приготовлены

образцы закаленного фосфата. Рентгенограммы этих образцов были записаны с помощью счетчика Гейгера. Рассмотрена зависимость между профилем диаграмм и структурой фосфата. В случае фосфатного стекла подходящего состава на диаграмме найдена кривая, имеющая низкое и широкое гало. При применении  $\text{Cu-K}\alpha$  линии положение пика этого гало  $\approx 29-30^\circ$ . В процессе нагревания образца фосфата,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  в фосфате превращались сначала в аморфное состояние, затем в стекло. Гало появлялось при образовании стекла. В случае полужидкого состояния фосфата на диаграмме совместно существуют остаточные пики апатита и гало. Продление времени плавления, изменение содержания  $\text{F}$  или уводнения или уменьшение содержания  $\text{Ca}$ -фосфата едва влияют на профиль дифракционной кривой или на положение гало. По-видимому, структурное расположение атомов, дающее гало на диаграмме, в расплавленном фосфате очень стабильно. По многим доказательствам  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  соответствует структурному расположению в расплавленном состоянии.

Из резюме автора

**5K100.** Два новых способа гранулирования удобрений. Two fresh approaches to pelletizing. «Chem. Engng», 1960, 67, № 17, 106—109 (англ.).—Приведены схемы и описание произ-ва гранулированных  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (150 т/сутки) и сложных удобрений (300 т/сутки) на пущеном весной 1960 г. з-де (California Spray—Chemical Corp.) в Кеннуике (шт. Вашингтон, США). Цех  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , построенный по проекту Chemical and Industrial Corp., отличается тем, что полученный при нейтрации  $\text{HNO}_3$  аммиаком 83%-ный р-р  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  упаривается в аппарате пленочного типа до конц-ий  $>99,5\%$ , вследствие чего расплав с т-рой  $>149^\circ$  гранулируют в башне высотой только 18 м; гранулы охлаждают во вращающемся холодильнике, классифицируют и опудривают продукт диатомитом. Сложные удобрения получают по способу PEC (Potasse et Engrais Chimiques): фосфорит разлагают в 10 U-образных реакторах, снабженных мешалками и рубашками для охлаждения водой. В 1-й реактор подают фосфорит и  $\text{HNO}_3$ , в следующие —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_3$  в соотношении, зависящем от сорта получаемого удобрения, причем в любом случае дают достаточно к-ты для полной конверсии  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KCl}$  добавляют по окончании р-ции (для предупреждения коррозии при р-ции хлорида с  $\text{HNO}_3$ ). Далее пульпа поступает в новый аппарат «сферодайзер», где расплывается, покрывая ранее образовавшиеся гранулы и тем самым увеличивая их размер до заданного; одновременно с гранулированием материал высушивается горячим (204°) воздухом, подаваемым в аппарат прямотоком. Затем гранулы классифицируют и опудривают диатомитом. Ретур составляет только  $\sim 10\%$ .

Г. Рабинович

**5K101.** Выбор компонентов для получения гранулированных удобрений с помощью вычислительной машины IBM 702. Rands David G., Webber Robert T., Payne John H., Jr. Granular fertilizer formulation with the IBM 702 computer. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 3, 172—175 (англ.).—Система для выбора компонентов при произ-ве гранулированных удобрений с соотношением  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$  применяется для оценки экономичности процесса и условий произ-ва. Приведен метод расчета тепла, необходимого для гранулирования. В качестве примера рассчитано влияние кол-ва  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на выбор компонентов гранулированных удобрений 12-12-12, 13-13-13 и 14-14-14.

Из резюме авторов

**5K102.** Производственные потери на тукосмесительных установках. Kieffer Dale C. Process losses in fertilizer plants. «Agric. Chemicals», 1960, 15, № 7, 43—45, 84 (англ.).—Отмечается, что на старых установках потери были незначительны. На новых при получении более конц. удобрений потеря незначительно кол-ва материала означает потерю большего кол-ва

питательных в-в. Кроме того, вследствие фиксации  $\text{N}$  при хим. р-циях, происходят дополнительные потери  $\text{N}$ . При получении гранулированных удобрений потери составляют в % от всего кол-ва):  $\text{N}$  4—6,  $\text{P}_2\text{O}_5$  2—4,  $\text{K}_2\text{O}$  2—3,5; при получении негранулированных продуктов:  $\text{N}$  1,5—3,  $\text{P}_2\text{O}_5$  2—3,  $\text{K}_2\text{O}$  2—3. Рассматриваются причины потерь.

Из резюме автора

**5K103.** Получение сульфата аммония гипсовым методом. Хидака Масатэру, Хори Сэитиро. [Тохоку хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 1804, 8.03.60.—Р-р  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  конц-ией  $>20\%$  обрабатывают аммиаком или  $\text{CO}_2$ , или смесью  $\text{NH}_3$  с  $\text{CO}_2$ , или каким-либо соединением, содержащим  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , в результате чего получают смешанный р-р, содержащий  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Этот р-р обрабатывают гипсом и получают суспензию  $\text{CaCO}_3$  в р-ре  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . После отделения  $\text{CaCO}_3$  фильтрованием получают конц. р-р  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

М. Гусев

**5K104.** Способ получения сульфата аммония из отработанных кислот. Stanley William L. Method of producing ammonium sulfate from acid sludges. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2917364, 15.12.59.—Для улучшения процесса получения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  из  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отработанной при очистке и переработке нефти, содержащиеся в этой к-те органич. сульфаты и сульфаты, затрудняющие рост кристаллов и способствующие их суспендированию в р-ре, предварительно выделяют, смешивая такую к-ту с отработанной к-той, содержащей органич. N-основания, в соотношении 1—5 (1—2) моля N-оснований на 1 моль органич. к-т. К смеси к-т добавляют  $\text{NH}_3$  в кол-ве, необходимом для повышения т-ры до  $79-121^\circ$  (с целью облегчения отделения масел), и маточный р-р (2—20 об. на 1 об. смеси к-т), а затем отделяют в сепараторе органич. фазу (направляемую на дальнейшее использование) от нижней водн. фазы, которая должна содержать 2—20% (4—12%) свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из водн. фазы в колонне, работающей под вакуумом, с помощью острого пара ( $121-177^\circ$ ) отгоняют  $\text{SO}_2$ . Далее р-р нейтрализуют в абсорбционной колонне аммиаком. Можно также применять смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , полученную при термич. или каталитич. крекинге; в этом случае для предупреждения абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  в колонне поддерживают т-ру  $110-121^\circ$  при атмосферном давлении. Частично нейтрализованный р-р в смеси с циркулирующим горячим маточным р-ром поступает с содержанием 1—3% (1,6%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60-93^\circ$  в вакуум-кристаллизатор, где при 0,14—0,42 атм испаряется значительное кол-во воды. Р-р с кристаллами проходит последовательно 2 отстойника, куда добавляется  $\text{NH}_3$  до полной нейтр-ции и где происходит рост кристаллов. Пульпа поступает с центрифугу-сушилку, где через нее продувается горячий воздух и откуда выгружаются сухие кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Воздух из сушилки проходит через циклон. Приведена схема.

Г. Рабинович

**5K105.** Усовершенствования по предупреждению слеживания аммонийных солей.—Perfectionnements à la protection de produits ammoniacaux contre la prise en masse. [Soc. An. du Blanc Omya]. Франц. пат. 1214828, 12.04.60.—Гранулированный или кристаллич.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а также другие азотные или смешанные или сложные удобрения, опудривают порошковидным безводн.  $\text{MgCO}_3$  и (или)  $\text{MgCl}_2$  и (или)  $\text{CaCl}_2$ , их смесью или их смесью с минер. наполнителями (кизе-гугур, каолин, тальк или  $\text{CaCO}_3$ ). Опудривающее в-во берут в кол-ве 0,1—5%. Напр., гранулированный  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащий 33,5%  $\text{N}$ , можно опудривать: а) 2—3% осажженного экстракта  $\text{MgCO}_3$  (насыпной вес  $<0,2$ ); б) 3,5% смеси  $\text{MgCO}_3$  (1 ч.) с минер. наполнителем (4 ч.); в) 1%  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{CaCl}_2$  с добавкой минер. наполнителя (для более равномерного опудривания). Г. Рабинович

**5K106.** Аппарат для гранулирования расплавов. Bowers Frederick A., Stafford Joseph D., Jr.

Apparatus for granulating molten solids. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2921335, 19.01.60.—Расплав, напр.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , подается насосом через подогреватель (с паровым эжектором) в 2 расположенные в верхней части грануляционной башни батареи труб, снабженных паровыми рубашками и имеющими отверстия для выхода расплава. Коллекторы батарей соединены с вибраторами, создающими в трубах 300—1000 вибраций в секунду, что обеспечивает получение однородных гранул и увеличивает производительность башни. Вибраторы в свою очередь соединены с баками регулирования постоянного уровня. Несколько ниже батарей башня имеет жалюзи. Внизу башня снабжена наклонными внутри ситами, через которые вентиляторами подается воздух, и транспортером для выгрузки гранул. Приведены схемы. Г. Рабинович

5K107. Способ получения ортофосфорной кислоты. Habernickel Valentin. Verfahren zur Herstellung von Orthophosphorsäure. [Chemiebau Dr. A. Zieren G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1063583, 28.01.60.—Фосфорит с размером кусков до 30 мм смешивают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 120—125° в шнековом смесителе. Частично прореагировавшая смесь, содержащая 35—50% от исходного кол-ва  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , поступает далее в стержневую мельницу, где поддерживается т-ра ~65°; здесь р-ция разложения заканчивается. Затем после выдерживания в сборниках при 40—50° (для выращивания кристаллов гипса) смесь  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и гипса направляется на вакуум-фильтр. Способ позволяет получать к-ту конц-ней до 38%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Слабую к-ту, полученную на фильтре при промывке гипса водой, используют для разбавления конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Приведена схема. Е. Бруцукс

5K108. Непрерывный способ и аппарата для получения фосфорной кислоты. Kaikinger Philippe. Procédé continu de fabrication d'acide phosphorique et appareillage pour sa mise en oeuvre. [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Éts Kuhlmann)]. Франц. пат. 1212825, 25.03.60.—Экстракцию природного фосфата производят в одном аппарате — горизонтальном цилиндрич. резервуаре, разделенном стенками, не доходящими до верха, на 3 отделения и имеющем в конце сепаратор-отстойник для выгрузки пульпы, поступающей на фильтр. Каждое отделение снабжено несколькими пропеллярными мешалками. В начало 1-го отделения подают часть (половину) природного фосфата и всю промышленную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , поступающую с фильтра, а в середину — эквивалентное фосфату кол-во  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В начало 2-го отделения поступает пульпа из 1-го отделения; туда же подают остальную фосфат, а в середину — остальную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В каждом из первых двух отделений с помощью насосов производится циркуляция пульпы из конца в начало отделения в кол-ве равном 2—8-кратному объему пульпы, находящейся в отделении. Для охлаждения пульпы через весь аппарат с помощью вентилятора просасывается воздух. Приведена схема. Е. Бруцукс

5K109. Способ получения фосфорной кислоты из руд, содержащих апатит. Thilo Erich, Wodtke Friedrich. Verfahren zur Gewinnung von Phosphorsäure aus apatithaltigen Mineralien und Gesteinen. Пат. ГДР 18456, 1.04.60.—Руду, содержащую апатит, измельченную до размера частиц <1 мм, и ионообменную смолу (ИС) в Н-форме, напр. фенолформальдегидную, перемешивают до почти полного разложения апатита, причем образуется  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (в случае избытка ИС) или ее смесь с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (в случае избытка апатита). При перемешивании в течение 1 часа 0,5 г апатита и 3 г ИС в 10 мл воды получают 1,8%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Применяя слабую к-ту повторно (26 раз) для суспендирования руды и ИС, можно повысить конц-ию до ~20%. Для очистки к-ты от Са-иона ее дополнительно обрабатывают эквивалентным кол-вом ИС в Н-форме, или, в случае использования к-ты для произ-ва Na-фосфатов ИС в Na-форме. Е. Бруцукс

5K110. Получение диаммонийфосфата из коксового газа. Helm Edward J. Production of diammonium phosphate from coke oven gas. [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2921837, 19.01.60.—Коксовый газ, содержащий  $\text{NH}_3$ , промывают в 2 ступени: в 1-м сатураторе, состоящем из абсорбера, брызгоотделителя и кристаллизатора, циркулирующим насыщ. р-ром  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (I), содержащим суспензию мелких кристаллов и свободную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при pH 6—7 (6,5—6,7); р-р поглощает 95—85% (90%) содержащегося в газе  $\text{NH}_3$  и становится пересыщенным по отношению к I. В кристаллизаторе за счет избытка I происходит рост кристаллов; крупные кристаллы отводят в центрифугу и далее в сушилку, а р-р после снятия пересыщения подается насосом обратно в абсорбер. Выходящий из 1-го сатуратора газ промывается во 2-м сатураторе (таком же как и 1-й, но с кристаллизатором, служащим только сборником) циркулирующим р-ром  $\text{NH}_4$ -фосфата, содержащим свободную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при pH 3,5—5,5 (4,2—4,4), причем из газа поглощается практически весь  $\text{NH}_3$ . Во 2-й абсорбер добавляют воду для того, чтобы р-р был ненасыщенным и подают часть р-ра в цикл 1-го сатуратора для компенсации потерь воды при испарении. Свежую  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (75%-ную) поддают в сатураторы (через смолотделители) в кол-вах, соответствующих поглощению  $\text{NH}_3$ : ~90% в 1-й, остальное кол-во во 2-й. Т-пу р-ра в обоих абсорберах поддерживают ~47,5°, конц-ию в 1-м 117 кг твердых в-в в 100 кг воды, во 2-м 77 кг в 100 кг воды. Для поддержания баланса воды в системе и необходимого pH в обоих абсорберах очень существенно, чтобы р-р не уносился газом из 1-го сатуратора во 2-й. Приведена схема. Г. Рабинович

5K111. Способ получения гранулированных удобрений, содержащих несколько питательных веществ, в том числе фосфорную кислоту в водорастворимой, но активноедействующей форме. Munk Harald. Verfahren zur Herstellung eines gekörnten Mehrnährstoffdüngemittels ohne wasserlösliche Phosphorsäure mit verbesserter  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Wirkung. [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 4059935, 10.12.59.—К суспензии  $\text{CaHPO}_4$  в р-ре  $\text{NH}_4$ -соли добавляют  $\text{MgSO}_4$  (с любым содержанием кристаллизационной воды) в таком кол-ве, чтобы после упарки сухой продукт на 10 ч.  $\text{P}_2\text{O}_5$  содержал 2,0—5,6 г. Мг. При наличии в удобрении  $\text{MgHPO}_4$ , являющегося одним из активных Р-удобрений, наличие водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  необязательно. Пример. К суспензии 125 кг  $\text{CaHPO}_4$  в р-ре  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с отношением N :  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 1 : (0,8—1,0) при 80—90° добавляют 94,8 кг тонкоизмельченного кизерита и перемешивают 60 час. при той же т-ре, а затем выпаривают досуха. Продукт содержит (в кг):  $\text{CaHPO}_4$ , 25, кизерита 19,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  95,6,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  94,5. В Mg-фосфат превратилось 80% всей  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Е. Бруцукс

5K112. Гранулированный метафосфат калия. Raistrick B., Raitt J. S. Granular potassium metaphosphate. [Scottish Agricultural Industries Ltd.]. Англ. пат. 832011, 6.04.60.—Гранулированный  $(\text{KPO}_3)_n$  получают р-цией KCl с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , предпочтительно в мол. соотношении 1:1 при т-ре >350°, но ниже т-ры плавления продукта (810° для чистого  $(\text{KPO}_3)_n$  и ~600° при наличии примесей, напр. непрореагировавшего KCl). Р-цию ведут на поверхности движущихся инертных частиц, напр. самого  $(\text{KPO}_3)_n$ , KCl или  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; два последних частично реагируют с поверхностью. При применении экстракционной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , предпочтительно конц., и сорта KCl «для удобрений» (60%  $\text{K}_2\text{O}$ ) р-цию проводят при 400—500° и соотношении P : K в компонентах, равном 0,95. Для получения продукта с соотношением K : P большим, чем  $(\text{KPO}_3)_n$  к исходной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем вес последней не должен превышать веса  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Компоненты с размером частиц меньшим, чем у готового продукта, добавляют порознь или вместе, предпочтительно к горячим инертным частям. Смесь компонентов может быть жидкостью, кото-

рую распы-  
чительно  
чество по  
применят  
конц. экс-  
 $\text{K}_2\text{O}$  в м  
поторого  
р-ции и  
тор — вре-  
реактора  
сытучем  
пашующую  
выходит  
сосредот-  
сификац  
0,5—2 м  
фракция  
реактор.  
дивают  
5K113.  
содержа  
Geiers  
phosphat  
Fabrik K  
Природн  
маточны  
следние  
4:1), п  
Ca(NO<sub>3</sub>)  
фосфата  
продукт  
фосфата  
получен  
CO<sub>2</sub>. Пр  
точному  
бодная  
мощью  
при т-р  
в башн  
разова  
тучие  
добавл  
кол-ва  
оконча  
токлава

сложны  
des en  
Glases  
Cirey].  
чают с  
обычн  
тем п  
CaCO<sub>3</sub>  
миако  
или O  
соотн  
Карбо  
бавля  
рующ  
и вто  
кого о  
к-т, т  
дымо  
таров  
фаты  
или к  
каске  
Тото,  
50%-  
дост  
Na<sub>2</sub>P  
пуль



ую распыляют, или пулей. Р-цию проводят предпочтительно во вращающейся печи. Для получения в качестве побочного продукта чистой  $\text{HCl}$  (к-та) следует применять обесфторенную  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . Пример. Смесь конц. экстракционной  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и  $\text{KCl}$  (60%  $\text{K}_2\text{O}$ ) в виде пульпы и горячий ( $\sim 500^\circ$ ) ретур, тепла которого достаточно для проведения большей части р-ции и испарения воды из пульпы, подают в реактор — вращающийся теплоизолированный барабан. Из реактора материал выходит при  $\sim 200^\circ$  в относительно сухом состоянии и поступает в противоточную вращающуюся печь, где р-ция заканчивается и откуда он выходит при  $\sim 500^\circ$ . Часть материала возвращается непосредственно в реактор, а другая поступает на классификацию. Часть готового продукта (размер частиц  $0,5-2$  мм) вместе с мелкой и измельченной крупной фракциями возвращается через подогреватель ретура в реактор. Выделяющийся в реакторе и печи  $\text{HCl}$  улавливают и получают  $\text{HCl}$ .

**5K113. Способ получения фосфорных удобрений, содержащих также другие питательные вещества.** Geiersberger Karl. Verfahren zur Herstellung phosphathaltiger Mehrnährstoffdüngemittel. [Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H.] Пат. ФРГ 1060441, 10.12.59. — Природный фосфат разлагают при повышенной т-ре маточным р-ром, содержащим  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (последние в мол. отношении от 3:1 до 0,5:1 (от 2:1 до 1:1)), полученным после кристаллизации и отделения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  из продукта разложения природного фосфата азотной к-той. К маточному р-ру и (или) к продукту, полученному при его р-ции с природным фосфатом, добавляют весь  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (в виде водн. р-ра), полученный взаимодействием  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Природный фосфат целесообразно добавлять к маточному р-ру при  $10-30^\circ$ , причем нейтрализуется свободная  $\text{HNO}_3$ ; окончательное разложение фосфата с помощью  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , находящейся в маточном р-ре, проводят при т-ре  $110-300^\circ$  ( $120-200^\circ$ ), распыляя смесь, напр., в башне, где разложение протекает очень быстро с образованием сухого продукта. При этом выделяются летучие F-соединения; F можно удалить полностью при добавлении к реакционной смеси соответствующего кол-ва  $\text{SiO}_2$  и (или) буре. Можно также проводить окончательное разложение в одном или нескольких автоклавах под давл.  $0,5-15$  ( $0,5-3$ ) атм при  $120-160^\circ$ .

**5K114. Усовершенствование способа производства сложных удобрений.** — Perfectionnement à la fabrication des engrais complexes. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1212751, 25.03.60. — Удобрения получают обработкой природных фосфатов азотной к-той, обычно в смеси с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и (или)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , нейтрализуя затем продукты р-ции аммиаком и перевода  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$  действием  $\text{CO}_2$ . Обработку продуктов р-ции аммиаком и  $\text{CO}_2$  проводят одновременно при соотношении  $0,1-0,4$  мол.  $\text{CO}_2$  на 2 мол.  $\text{NH}_3$  до pH 4,5–6 и при соотношении  $1,05-1,5$  мол.  $\text{CO}_2$  на 2 мол.  $\text{NH}_3$  до pH 7. Карбонизацию проводят при т-ре  $< 80^\circ$  ( $60-70^\circ$ ) и добавляют в ходе р-ции или по ее окончании стабилизирующий агент, препятствующий переходу первичных и вторичных Ca-фосфатов в третичные. В качестве такого агента применяют соли щел. металлов и слабых к-т, таких как борная, уксусная, щавелевая, фталевая, лимонная, монохлоруксусная и др., а также гидратированные Na-фосфаты или мало растворимые сульфаты Sr, Ba, Ca. Процесс осуществляют периодически или непрерывно в серии реакторов, расположенных каскадом. Пример. 357 кг измельченного фосфорита Тотто, содержащего 37,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , обрабатывают 564 кг 50%-ной  $\text{HNO}_3$ , затем в пульпу вводят 41 кг  $\text{NH}_3$  и (по достижении pH 5) 209 кг  $\text{KCl}$  (60%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и 4 кг  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . После окончания р-ции и достижения pH  $\sim 7$  пульпу обрабатывают одновременно 45 кг  $\text{CO}_2$  и 35 кг

$\text{NH}_3$ . Продукт гранулируют и сушат. Полученное удобрение содержит (в %): N общего 12,5 (из них 6,25 нитратного и 6,25 аммиачного),  $\text{P}_2\text{O}_5$  общей 13,5,  $\text{P}_2\text{O}_5$  усвояемой 12,  $\text{K}_2\text{O}$  12,5 (в форме  $\text{KNO}_3$ ). В. Толстогузов

**5K115. Способ электростатической переработки калийных солей, содержащих карналлит.** Autenrieth Hans, Peuschel Gerd. Verfahren zur elektrostatischen Aufbereitung von Carnallit enthaltenden Kalisalzen. [Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.] Пат. ФРГ 1035331, 17.12.59. — Калийные соли, содержащие карналлит, вначале подвергают без хим. кондиционирования электростатич. разделению при т-ре  $20-80^\circ$  ( $30-70^\circ$ ) и нарц. давлении  $\text{H}_2\text{O}$  5,6–13 мм рт. ст. ( $7,4-13$ ); при этом карналлит выделяется в конц. форме. Остаток подвергают хим. кондиционированию с применением анионных в-в и затем дальнейшей электростатич. обработке. Перед первой обработкой калийные соли предпочтительно разделить на фракции по величине кристаллов и электростатич. разделение проводить для более грубой фракции в условиях большей влажности и меньшей т-ры, чем для мелкой фракции. В. Ш.

См. также: Использование аммиачной воды в качестве удобрения 5H360

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. Д. Матвеев

**5K116. О получении люминоформно-чистых сульфидов цинка и кадмия тиосульфатным способом.** Попова А. В., Рак-Раевская А. А., Хорошкова М. Н. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 43, 135–148. — Исследована р-ция взаимодействия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с солями Cd и Zn ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ , уксуснокислый Zn) в водн. р-рах. С повышением т-ры на  $10^\circ$  скорость р-ции возрастает более чем в 3 раза. Выход сульфида сильно повышается с увеличением избытка  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и не зависит от исходной конц-ии ионов Zn в реакционном р-ре. При  $100^\circ$  максим. выход сульфида равен 64–67%. При продувании азота через реакционную смесь выход его повышается до 75–83%. Подобраны оптимальные условия ведения процесса — т-ра, конц-ия и соотношение солей Zn (или Cd) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Изучены люминесцентные свойства сульфидов. Показано, что ZnS-люминесцентные составы, активированные медью, и Zn-, Cd S-люминесцентные составы, активированные серебром, по своим свойствам не уступают люминесцентным составам, синтезированным на основе сульфидов, полученных на з-де «Красный химик». ZnS-люминесцентные составы, активированные серебром, имеют меньшую яркость и небольшое желтое послесвечение.

Из резюме авторов

**5K117. Синтез селенида кадмия путем восстановления селенистокислого кадмия водородом.** Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. «Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии», 1960, вып. 43, 123–127. — Для получения  $\text{CdSe}$  применяют  $\text{CdSeO}_3$ , а также  $3\text{CdSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ . Восстановление  $\text{CdSeO}_3$  водородом до  $\text{CdSe}$  проходит напело при  $400^\circ$ . При увеличении т-ры скорость р-ции восстановления увеличивается, причем удовлетворительные результаты получаются вплоть до  $700^\circ$ . Однако при т-ре  $> 450^\circ$  имеет место заметное спекание продукта. В результате восстановления водородом  $\text{CdSeO}_3$ , полученного взаимодействием тщательно очищ. р-ров  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (содержание микропримесей тяжелых металлов  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  вес.%), был получен ряд образцов  $\text{CdSe}$  люминесцентной чистоты, применяемого для различного рода фотосопроотивлений, а также для синтеза люминесцентных составов. Библ. 10 назв. В. Борисова

**5K118. Производство [CdS] для фотосопроотивления.** Hunt Brian Everard, Tregellas-Williams

John. Improvements in or relating to photoconductive substances. [The General Electric Co. Ltd]. Англ. пат. 832717, 13.04.60.—CdS марки ХЧ измельчают и нагревают на воздухе до т-ры 200—375° (300°) и выдерживают при этой т-ре (~15 час.) до тех пор, пока проводимость на свету у готового материала не пройдет через первый максимум и минимум. Затем порошок промывают слабым р-ром  $\text{CH}_3\text{COOH}$  для полного растворения  $\text{CdO}$ , после чего  $\text{CdS}$  промывают водой. Указанная обработка сильно увеличивает проводимость  $\text{CdS}$  на свету и немного увеличивает проводимость в темноте. Пример. В дистил. воде измельчают и смешивают  $\text{CdS}$  75 г,  $\text{CdCO}_3$  25 г и  $\text{CdCl}_2$  1 г, причем к смеси перед измельчением прибавляют воды. р-р, содержащий 0,1 г  $\text{Cu}$  (все реактивы марки ХЧ). Полученную суспензию отделяют из лишнего кол-ва жидкой фазы, высушивают при 240°, измельчают, просеивают сквозь сито (из ткани) 50 меш, помещают в кварцевый тигель, прикрытый сверху стекловатой, и греют 3 час. при т-ре 700—720°, охлаждают, измельчают, просеивают сквозь сито 50 меш, погружают в 1 л 10%-ного воды. р-ра  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , доводят р-р до кипения и отфильтровывают осадок, который затем 4 раза промывают дистил. водой, высушивают при 100° и нагревают на воздухе 1 час при 300°. Такая обработка дает увеличение фоточувствительности  $\text{CdS}$  в 40—35 раз, почти без изменения темнового тока.

В. Герцовский

См. также: Новый люминофор  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3(\text{U})$  2Б286

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редактор В. Д. Матвеев

5K119. Катализаторы, содержащие благородные металлы. Техническое применение, разработка новых катализаторов и производственный контроль. Kobenstein E. Edelmetallkatalysatoren. Technische Anwendung, Forschung und Betriebskontrolle. «Metall», 1960, 14, № 7, 669—676 (нем.).—Обзор. Технич. применения катализаторов, содержащих благородные металлы, а также методы исследования и контроля свойств этих катализаторов. Библ. 86 назв.

В. Шацкий

5K120. Моделирование теплового режима процесса регенерации покоящегося алюмосиликатного катализатора крекинга. Добычин Д. П., Качур Л. А., Тодес О. М. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1779—1783.—Экспериментально определены основные тепловые характеристики лаб. реактора — время его тепловой релаксации и коэф. теплопередачи. Предложен прием моделирования в лаб. реакторе (при проведении экспериментов при атмосферном давлении) повышения давления воздуха в процессах окисления кислородом воздуха, заключающийся в замене воздуха  $\text{O}_2\text{-N}_2$  смесью с парц. давлением  $\text{O}_2$ , равным таковому при моделируемом повышенном давлении. Показано совпадение расчетных и экспериментально наблюдаемых величин максим. разогрева алюмосиликатного катализатора при его регенерации в лаб. реакторе. В лаб. реакторе воспроизведен тепловой режим процесса регенерации в промышленном реакторе и показано, что величина максим. разогрева при регенерации в лаб. реакторе совпадает с величиной разогрева для заводского реактора при условии близости значений конц-н  $\text{O}_2$  в обоих случаях.

Из резюме авторов

5K121. Фазовый состав продуктов спекания ужурской нефелиновой породы в присутствии восстановителя. Хазанов В. И., Олейникова Г. В. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958 г.». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 105—108.—Присутствие окислов железа в содово-алюминатных шихтах при спекании приводит к образова-

нию т-пу спексообразования и выход глинозема. При спекании ужурской нефелиновой породы в присутствии восстановителя спекы содержат только металл. железо и полностью отсутствуют какие-либо соединения железа. Установлено, что для устранения влияния окислов железа в шихту из ужурской породы достаточно вводить восстановитель для восстановления железа до металла.

Из резюме авторов  
5K122. Автоматизация процесса хлорирования глинозема в «кипящем» слое. Ромм Р. Ф. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Госком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2 (14), 72—76

5K123. Электронномикроскопическое исследование некоторых процессов в производстве глинозема по способу Байера. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. В сб. «Материалы Всес. совещания по химии и технол. глинозема, 1958». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, 47—57

5K124. Электронномикроскопическое исследование глин Зеравшанской долины. Ездаков В. И. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 25—34 (рез. узб.)

5K125. Приготовление катализатора. Romanovsky Cyril, Jordan Thomas Earl. Catalyst and method of preparation therefor. [Publicker Industries Inc.]. Пат. США 2920049, 5.01.60.—Для получения катализатора конверсии смесь, состоящую из (в %):  $\text{MgO}$  50—80,  $\text{SiO}_2$  10—40 (15—40) и  $\text{CaHPO}_4$  или  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  1—35 (5—25), смачивают водой, размешивают до образования однородной массы, сушат, а затем таблеттируют. Пример.  $\text{MgO}$  500 ч. смешивают с 200 ч. сидлима магнезия, содержащего 21%  $\text{MgO}$ , 79%  $\text{SiO}_2$ , и 80 ч.  $\text{CaHPO}_4$ . К смеси при непрерывном перемешивании добавляют 1400 ч. воды до образования однородной пасты. Последнюю сушат 18 час. при 110°, после чего материал, содержащий 10% влаги, измельчают. Полученный порошок таблеттируют в шарики или цилиндры диам. ~6 мм. При пропускании смеси 100 об. 95%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с 1 об.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 390° через катализатор, содержащий  $\text{MgO}$  67,9%,  $\text{SiO}_2$  20,1% и  $\text{CaHPO}_4$  12,0%, со скоростью 600 мл на 1 л катализатора в час, получают выход бутадина 41% и конверсию  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  23%.

В. Храменков

5K126. Приготовление каталитически активной окиси алюминия. Stillwell William D., Bakker Lubertus, Lytle Jack R. Method of preparing catalytically active alumina. Пат. США 29.9973, 5.01.60.—Для получения катализатора дегидратации и ароматизации обрабатывают р-р  $\text{NaAlO}_2$  соляной к-той при 15—45°, энергичным перемешиванием и pH в конце р-ции ~7,2—9,5 (8,2—8,8); образующийся гель отфильтровывают и кек высушивают при 100—125°. Полученный продукт промывают для удаления  $\text{NaCl}$  и прокалывают при 300—850° (500—700°). К р-ру 31 кг  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,16 г/мл) в 445 л воды при 15—30° и непрерывном перемешивании в течение 0,5 часа добавляют р-р 22 кг  $\text{NaAlO}_2$  в 275 л воды до получения pH 8,5. Осадок отфильтровывают и кек сушат при 125°. Полученный перешок промывают и сушат, а затем формируют в гранулы диам. 3 мм, которые прокалывают при 500°.

И. Денисов

5K127. Обработка неорганических гидрогелей. Schwartz Albert B. Treatment of inorganic hydrogels. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2914486, 24.11.59.—По известным методикам приготавливают смеси гидрогелей, содержащих большое кол-во  $\text{SiO}_2$  и относительно небольшое кол-во  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или 10—40%  $\text{SiO}_2$  и 60—90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , или 20—40%  $\text{MgO}$  и 60—80%  $\text{SiO}_2$ , или же 10—30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{MgO}$  и остальное —  $\text{SiO}_2$ . Указанные смеси без предварительной дегидратации обрабатывают в слоях толщиной до ~0,3 м перегретым паром с т-рой 177—427° при давл. 7—35 ат до прекращения усадки. Затем продукт прокалывают при 550°. По

лизируются в промышленности в виде катализаторов и адсорбентов. Пример. Непрерывно смешивают 3 р-ра: суспензию  $MgO$  (13 кг на 181 кг воды), подаваемой со скоростью 335 мл/мин; р-р силиката натрия (смесь 105 кг воды, р-ра этой соли с плотностью  $41^\circ B^e$  с отношением  $Na_2O/SiO_2 = 1:3,22$  (17,4 кг 96,3%-ной  $H_2SO_4$  и 127 кг воды) со скоростью 400 мл/мин, р-р  $H_2SO_4$  (365 мл/мин). Полученный золь выливают по каплям в масло с т-рой 27°. Время перехода золь в гель 4,9 сек., рН гидрогеля 9,3. Полученные таким образом шарики гидрогеля выдерживают 6 час. под водой при т-ре 71°, после чего промывают р-ром  $MgSO_4$  (что вызывает обмен основного характера) и промывают дистил. водой до полного удаления растворимых солей. После этого делают гель на три части и высушивают перегретым паром с давл. 0,7 и 14 атм с т-рой 138, 226 и 250°, после чего прокалывают 3 часа на воздухе при 700°. Готовые продукты имеют соответственно следующие характеристики: кажущаяся плотность 0,89, 0,68 и 0,58; плотность частиц 1,52, 1,10, 0,94 уд. поверхность 474, 388, 534 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,261, 0,521, 0,682 см<sup>3</sup>/г. Эти катализаторы можно применять для конверсии углеводородов, причем активность их увеличивается при переходе от 1-го к 3-му.

исследования на по-мощи В. А. и техн. СССР, 1980, исследования «Узб. хим. узб.»

на по-мощи V. A. Industries ката-лизатора

катализатора:  $MgO$   $Ca_3(PO_4)_2$  до обра-ботки катализатора

сидан-2, и 80 ч вани до-после чего ают. По-цилин-100 об-рез ката-лизируют

ра в час.  $CaH_2O$  амаченой активной

Вакке-ating са. 5.01.60. ароматич-при 15-це р-ции льтрово-ученный

кализатор (уд. а вном пе-р-р 22 кг

осадок о-ученный ируют 1500°.

Денисов прогелед-с hydro-291448.

$O_2$  и от 0%  $CrO_3$   $SiO_2$   $O_2$ . Ука-ны обра-бытым пе-терраче-550°. По-

лученные смеси окислов имеют уд. в. 1,0—1,4 г/см<sup>3</sup>, кажущийся уд. в. 0,65—0,9 г/см<sup>3</sup> и могут применяться в качестве катализаторов и адсорбентов. Пример. Непрерывно смешивают 3 р-ра: суспензию  $MgO$  (13 кг на 181 кг воды), подаваемой со скоростью 335 мл/мин; р-р силиката натрия (смесь 105 кг воды, р-ра этой соли с плотностью  $41^\circ B^e$  с отношением  $Na_2O/SiO_2 = 1:3,22$  (17,4 кг 96,3%-ной  $H_2SO_4$  и 127 кг воды) со скоростью 400 мл/мин, р-р  $H_2SO_4$  (365 мл/мин). Полученный золь выливают по каплям в масло с т-рой 27°. Время перехода золь в гель 4,9 сек., рН гидрогеля 9,3. Полученные таким образом шарики гидрогеля выдерживают 6 час. под водой при т-ре 71°, после чего промывают р-ром  $MgSO_4$  (что вызывает обмен основного характера) и промывают дистил. водой до полного удаления растворимых солей. После этого делают гель на три части и высушивают перегретым паром с давл. 0,7 и 14 атм с т-рой 138, 226 и 250°, после чего прокалывают 3 часа на воздухе при 700°. Готовые продукты имеют соответственно следующие характеристики: кажущаяся плотность 0,89, 0,68 и 0,58; плотность частиц 1,52, 1,10, 0,94 уд. поверхность 474, 388, 534 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,261, 0,521, 0,682 см<sup>3</sup>/г. Эти катализаторы можно применять для конверсии углеводородов, причем активность их увеличивается при переходе от 1-го к 3-му.

В. Герцовский 5K128. Производство катализатора. De Ryck Douglas August Charles, Andrews Edwin Bolwell. Process for the manufacture of catalysts. [Peter Spence & Sons Ltd]. Англ. пат. 833577, 27.04.60.—Р-р сульфата алюминия или алюмоаммиачных квасцов смешивают со щелочью ( $NH_4OH$  или  $NaAlO_2$ ), осадок промывают дистил. водой и гидрогелем, содержащий >10%  $Al_2O_3$ , пропускают через колл. мельницу с шириной щели 0,025—0,125 мм. Затем гель сушат в распылительной сушилке, что сопровождается образованием мелких частиц сферич. формы. Порошок промывают разб. р-рами  $NH_4OH$  или водой, высушивают в токе воздуха при т-ре ~20° и прокалывают на воздухе при 500—700°. После этого порошок импрегнируют небольшим кол-вом р-ра соединений Cr, а также соединений Se или K, Co, Ni или Fe. Затем влажный осадок центрифугируют и прокалывают при 550°. Катализаторы применяют для процессов ароматизации. Пример. Р-р 29 кг алюмоаммиачных квасцов в 220 кг воды при 15—25° вливают в течение 30 мин. при интенсивном перемешивании в р-р 4,1 кг  $NH_3$  в 380 кг воды. Перемешивание продолжают еще 30 мин., после чего осадку дают отстояться и промывают (с декантацией) несколько раз 0,2%-ным р-ром  $NH_4OH$ . Затем осадок промывают водой и фильтруют. 21 кг полученного геля, содержащего 12,1%  $Al_2O_3$ , пропускают сквозь щель колл. мельницы шириной 0,025 мм. Измельченный продукт сушат распылением, подавая его в сушильную камеру диам. 2,4 м с вращающегося диска (10000 об/мин; периферийная скорость 63 м/сек), при т-ре входящего и выходящего из сушилки воздуха 300 и 160°. Образуется порошок, 20% которого имеет размер >80 м, 65% 40—80 м, 12% 20—40 м и 3% <20 м. 2000 г порошка прокалывают 3 часа на воздухе при 600°; затем в течение 15 мин. прибавляют прокаленный продукт к р-ру, содержащему (в г):  $Se(NO_3)_2$  149,4,  $KNO_3$  83,0, хромовой к-ты 753,0 и воды 3000. Массу перемешивают 1 час, фильтруют и осадок высушивают 6 час. при 65—90°. Высушенный продукт просеивают сквозь сито 100 меш и прокалывают 2 часа при 550°. Конечный продукт (1,98 кг) содержит 11,5%  $Cr_2O_3$ , 0,8%  $Se_2O_3$ , 0,63%  $K_2O$  и остальные —  $Al_2O_3$ . В. Герцовский 5K129. Катализатор алкилирования, состоящий из гидрата пирофосфата железа,  $BF_3$  и  $MoCl_5$ . Kelly Joe T., Knight Harmon M. Ferric pyrophosphate hydrate- $BF_3$ - $MoCl_5$  catalyst and alkylation process. [The American Oil Co.]. Пат. США 2923750, 2.02.60.—Катализатор алкилирования и полимеризации состоит из смеси ком-

плекса с эмпирич. ф-лой:  $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O \cdot bBF_3$  [где  $a \leq 3$  и  $b = (0,7-1)$ ] с  $MoCl_5$ , взятых в мол. отношении 0,5—3 (1,5—2).

Г. Рабинович 5K130. Производство катализатора рацемизации. Hindley Nathan Chadwick. Novel catalysts, a process for the manufacture thereof and use thereof in a racemisation process. [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 832025, 6.04.60.—Частицы кобальтового сплава для катализатора Ренея обрабатывают в течение длительного времени  $NaOH$  при 55—60° и затем тщательно промывают. К промытым частицам при энергичном перемешивании приливают разбавл. р-ры медных солей. Время р-ции и кол-во  $Cu$  в р-ре выбирают такими, чтобы на поверхности частиц отложился слой меди в кол-ве 2—50% (16%) от веса катализатора. Полученный катализатор применяют при рацемизации l-1(н-метоксибензил)-2-метил-1...8-октагидроизохинолина и родственных ему соединений. Пример. Смесь 120 кг 28%-ного р-ра  $NaOH$  и 60 кг воды нагревают и при перемешивании при 60° (при охлаждении) в течение 1,5—2 час. прибавляют 30 кг сплава  $Co-Al$  (1:1) и затем 2 часа продолжают перемешивание при 50—60°, далее прибавляют 80 кг воды (что дает понижение т-ры до 20°). После отстаивания осадок промывают декантацией (порции воды по 150 кг) до pH 9,0. Осадок суспендируют в 150 кг воды и к суспензии при перемешивании приливают за 20 мин. 12,9 кг сульфата меди в 70 кг воды, перемешивают 2 часа и отстаивают 30 мин. Осадок затем 6—7 раз промывают водой и 4 раза метанолом, используя 3 раза по 45 кг  $CH_3OH$  и последний раз 20 кг. Приведены примеры.

В. Герцовский 5K131. Производство катализаторов из металла платиновой группы. Teague Ernest Douglas. Improvements relating to platinum group metal catalysts. [Norton Grinding Wheel Co. Ltd]. Англ. пат. 832031, 6.04.60.—Поверхность металла обрабатывают пескоструйкой для придания ей шероховатости. Затем на металл наносят в пламени горелки тонкий слой  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  или какого-либо другого огнеупорного оксида и таким же образом наносят слой сплава 90% Pt и 10% Rh толщиной ~0,075 мм. Готовую поверхность с нанесенным слоем катализатора помещают в сопло реактивного двигателя, что способствует лучшему распространению пламени при работе двигателя и, в особенности, зажиганию смеси при переборах в работе двигателя. Пример. Внешнюю поверхность трубы из Ni-Al-сплава «Nimonic-90» длиной 1050 и внешним диам. 9 мм обрабатывают абразивным порошком на основе  $Al_2O_3$  с размером частиц 24 меш. Затем на поверхность наносят в струе пламени слой сплава Ni-Cr с высоким содержанием Ni и толщиной 0,13 мм, потом слой  $Al_2O_3$  толщиной ~0,5 мм и, наконец, слой платины толщиной 0,025—0,075 мм; последний слой наносят также в струе пламени. Трубу помещают в камеру сгорания турбо-реактивного двигателя так, чтобы пламя равномерно обтекало ее со всех сторон.

В. Г. 5K132. Приготовление катализатора конверсии углеводородов. Webb Glenn M. Method of preparing a hydrocarbon conversion catalyst. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2920053, 5.01.60.—Гидрозоль  $Al_2O_3$ , полученный пептизацией гидратированной  $Al_2O_3$  растворимой в воде органич. к-той с константой ионизации при 25° <10<sup>-3</sup> (содержание к-ты в гидрозоле составляет 1—10%), смешивают с колл. р-ром, содержащим Pt. Смесь сушат 4 часа при 90—500° в атмосфере  $H_2$ ,  $N_2$ , генераторного газа, водяного пара или другого газа, не содержащего окисляющих в-в, до получения содержания органич. к-ты в высушенном продукте <0,5 (0,1%) (в расчете на  $CH_3COOH$ ). Сухой материал прокалывают при 550—650°, измельчают, смешивают со связующим и таблеттируют. Полученный катализатор используют для повышения содержания газолиновых фракций в нефти. Пример. Амальгаму Al обрабатывают 2%-ным р-ром  $CH_3COOH$ . К образовавшемуся гидрозолю добав-



ляют смесь р-ров 1,65 г  $H_2PtCl_6$  в 500 мл воды и 1 мл 23%-ного р-ра  $(NH_4)_2S$ , до получения содержания 0,6% Pt на  $Al_2O_3$ . Смесь сушат и прокаливают 18 час. в атмосфере  $H_2$  при 500°, после чего обжигают 3 часа при этой же т-ре на воздухе. Сухой материал измельчают до размера 30 меш, смешивают со связующим, взятым в кол-ве 4%, и формуют в таблетки, которые прокаливают на воздухе 6 час. при 600°. При приготовления катализатора к нему добавляют промоторы ( $SiO_2$ , фториды, хлориды,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , окислы P,  $V_2O_5$  и т. п.). При крекинге нефти на этом катализаторе выход газовой фракции увеличивается до 80—85% (октановое число повышается до 90—100). В. Храмченков

**5K133.** Катализаторы полимеризации. Mulley Richard Derek, Small Percy Arthur. Polymerisation catalysts. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 836642, 9.06.60.—Ti-Zn-сплавы смешивают в инертной углеводородной среде, напр. петр. эфире, с алкилгалогенидом RX или алкилгалогенидом  $X(CH_2)_nX$  (где: R — алкильная или циклоалкильная группа, X = Cl, Br или J,  $n \geq 3$ ) при атомном соотношении в смеси X:Zn = 0,5—5. Смесь нагревают до 50—100° и измельчают в шаровой мельнице. Полимеризацию  $C_2H_4$  производят при 50—150° и повышенном давлении, при энергичном перемешивании в среде инертного углеводорода, свободного от S и ароматич. соединений. Пример. 5 г измельченного Ti-Zn-сплава, содержащего 5% Ti, обрабатывают при 72° 4 часа 6 г  $C_2H_5J$ . Образовавшуюся твердую массу измельчают, диспергируют в 70 мл петр. эфира (т. кип. 420°) и помещают в автоклав, куда затем при 104° и энергичном перемешивании вводят при давл. 50 атм  $C_2H_4$ . Р-цию проводят в течение 15,5 час., доводя давление до 70 атм. Образовавшийся полиэтилен очищают обработкой этиленхлоридом и  $C_2H_5OH$  и сушат в вакууме. Выход 2,5 г полиэтилена. В. Храмченков

**5K134.** Стабилизация восстановленных катализаторов. Яманака Тапуо. [Kagaku канкюдзэ]. Японск. пат. 2570, 17.04.59.—Катализатор из какого-либо соединения металла или смеси этих соединений, восстановленный в атмосфере  $H_2$  (исключая катализатор из металлич. Ni), обрабатывают в нагретом состоянии каким-либо инертным газом, напр.  $CO_2$ ,  $N_2$ , в результате чего часть  $H_2$ , адсорбированного катализатором, замещается инертным газом, затем катализатор охлаждают и хранят в атмосфере указанного инертного газа. Пример.  $SuO$ , полученную в результате обжига  $Su(NO_3)_2$  или в результате обработки р-ра  $Su(NO_3)_2$  р-ром NaOH, восстанавливают в токе  $H_2$  при 170—180°, затем в токе  $N_2$  охлаждают до 140—150° и замещают водород на  $CO_2$ , далее охлаждают катализатор до т-ры ~20°, при которой его выдерживают 10—15 час. в атмосфере  $CO_2$  (при давл. 5—10 см рт. ст.) и далее хранят в атмосфере  $CO_2$ . Полученный катализатор при длительном хранении не теряет своей активности. В. Зломанов

**5K135.** Регенерация отработанного гидрогенизационного катализатора. Janáček František. Způsob reaktivace protřebeného rafinačného hydrogenáčného katalyzátoru. Чехосл. пат. 91133, 15.07.59.—Катализатор обжигают при 300—600° для удаления As и углеродного осадка, затем импрегнируют аммиачным р-ром  $(NH_4)_2WO_4$  и  $NiSO_4$ , высушивают, промывают водой и таблеттируют. Таблетки катализатора далее сульфатируют в токе  $H_2S$  и  $H_2$  при 450°, промывают дистил. водой, измельчают, снова таблеттируют и подвергают повторному сульфированию. Регенерированный катализатор можно дополнительно активировать, облучая радиоактивными излучениями или рентгеновскими лучами. Пример. Отработанный катализатор типа:  $Al_2O_3$ , WS<sub>2</sub>, NiS, содержащий (в %): As 2,4,  $Na_2O$  0,13 и  $K_2O$  0,035, обжигают 14 час. при 500—550° и импрегнируют аммиачным (4%-ным) р-ром  $(NH_4)_2WO_4$  и  $NiSO_4$  ( $NiSO_4$  192 г/л и  $WO_3$  98 г/л). После сушки и сульфирования в

токе  $H_2S$  и  $H_2$  таблетки промывают проточной дистил. водой (скорость 0,5 час<sup>-1</sup>) в течение 8 час., выщелачивают, измельчают, таблеттируют и повторно сульфатируют. Полученный катализатор содержит (в %): W 20,44 ( $WO_3$  25,37), Ni 2,47, S 8,0, As 1,38 и  $Na_2O$  0,065. Л. Х. **5K136.** Производство окиси алюминия. Bagginton Robert Ross. Improved method of producing alumina. [General Motors Ltd.]. Англ. пат. 829602, 2.03.60.—Для произ-ва  $Al_2O_3$ , не дающей усадки и не растрескивающейся при резких изменениях т-р, к гидрату окиси алюминия, полученному по методу Байера, прибавляют 1—5% (2%) борной к-ты и до 5% (0,5—1%) галогенида алюминия ( $AlF_3$ ). Смесь тщательно гомогенизируют и прокаливают 3 часа при 1400—1500°. В. Герцовский

**5K137.** Приготовление суспензии оксихлорида меди.—Procédé de préparation d'une suspension d'oxychlorure cuivrique. [Supra Soc. des Produits Chimiques Soc. An.]. Швейц. пат. 341350, 14.11.59.—Водную тиксотропную суспензию оксихлорида меди, устойчивую при хранении, вибрациях и ударах, для увеличения внутреннего трения стабилизируют введением набухающего агента, инертного по отношению к оксихлориду меди и колл. носителями. В качестве набухающего агента, вводимого в кол-ве 0,5—3% (от кол-ва оксихлорида), применяют метил- или этилцеллюлозу, метил- или этилкарбоксилцеллюлозу, бензилцеллюлозу или их производные, или же натуральные или синтетич. клеи. Возможно применять также каолин, глины или бентонит (в виде 15—30%-ной водн. суспензии) в кол-ве ~2% (от веса оксихлорида). После введения набухающего агента суспензию интенсивно перемешивают. В качестве колл. носителя используют сульфитные шлока или декстрины (содержание твердых в-в ~50%), которые вводят в кол-ве 10—30% (от веса оксихлорида). В. Толстогузов

См. также: Приготовление ванадиевого катализатора 5K23; катализатора гидрообессеривания 5M294

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор М. М. Мельникова

**5K138.** Достижения в области химических источников тока. Euler Joachim. Fortschritte auf dem Gebiet der galvanischen Stromerzeuger. «Elektrotechn. Z.», 1960, В12, № 20, 487—489, 2, 4 (нем.; рез. англ., франц.). Обзор. Библ. 39 назв. М. М.

**5K139.** Исследование свойств порошкового электрода в системе  $Cl_2-Cl-H_2O$ . Tomassi Witold, Jawkowska Helena. Badania nad własnościami proszkowej elektrody w układzie  $Cl_2-Cl-H_2O$ . «Przem. chem.», 1960, 39, № 8, 496—502 (польск.; рез. русск., англ.). Исследовалась зависимость потенциала (П) порошкового угольного электрода (ПЭ) в 0,5 и 1,0 н. р-ре HCl от поверхностной концентрации  $Cl_2$  (Г), адсорбированного в угле. При 25°  $\pi = 0,935V^{1,12}$ . Гранулометрич. состав угле не влияет на зависимость П от Г, не зависит от материала токовода (Pt или графит). П всегда ниже для угольного электрода, чем для Pt-электрода в одинаковых условиях. ПЭ, содержащий активированный уголь, имеет  $\pi$  на 0,8 в ниже, чем Pt-электрод. На угольном ПЭ устанавливается стационарное состояние в замедленном процессе адсорбции  $Cl_2$ . Использование ПЭ для электролиза, напр. для электролитич. получения  $Cl_2$ ,  $H_2$  или  $O_2$ , позволит заметно снизить напряжение на аноде. На основе использования явления регенерации ПЭ при его соприкосновении с Pt-электродом можно сконструировать электр. аккумулятор ПЭ. Библ. 8 назв. В. Левинсон

**5K140.** Пути совершенствования гальванических элементов системы  $Zn-MnO_2$ . Barosu Mircea, Enăchescu Constantin, Melehoua Evghenia. Contribuți la modernizarea elementului galvanic tip  $Zn-MnO_2$ . «Electrotehnica», 1960, 8, № 6, 199—209 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Обзор. Описана конструкция и приведена схема технологич. процесса прона-ва галетного гальванич. элемента, предназначенного для разряда током до 500 ма. Библ. 14 назв.

B. Левинсон

**5K141.** Зависимость ампер-часовой емкости сухих элементов Лекалане от нагрузки и геометрических размеров. Huber R. Die Abhängigkeit der Ah-Kapazität von Leclanché-Trockenbatterien von der Zellenbelastung und Zellengeometrie. «Electrochim. acta», 1960, 2, № 4, 258—267 (нем.; рез. англ., франц.).—Зависимость емкости сухих элементов Лекалане (Ah) от сопротивления нагрузки (R) и размеров удовлетворительно воспроизводится уравнением:  $Ah = Ah_{\max} [1 - \exp(-K_0/(4\pi hR))]^{1/2}$ .  $Ah_{\max} = \sigma \cdot MnO_2 / 3.24h$  — высота элемента;  $K_0$  — константа зависящая от активности  $MnO_2$ .

П. Луковцев

**5K142.** Топливный элемент. Пути развития и возможности применения для машин. Steinhilper W. Die elektrochemische Brennstoff-Zelle. Entwicklungsstand und Möglichkeiten zum Antrieb von Fahrzeugen. «Automobiltechn. Z.», 1960, 62, № 10, 273—276 (нем.; рез. англ.).

**5K143.** Топливные элементы. Génin G. Les piles à combustible. «Chaleur et ind.», 1960, 41, № 418, 145—158 (франц.).—Обзорная статья. Библ. 14 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, № 1, 1K130. М. М.

**5K144.** Никель-цинковый аккумулятор. Романов В. В., Луковцев П. Д., Харченко Г. Н., Сандлер П. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1556—1563.—Исследованы свойства Ni-Zn-аккумулятора (НЦА) весом 220 г и емкостью  $Q = 65$  а-ч, состоящего из 11 положительных и 10 отрицательных пластин. Положительные окисно-никелевые электроды спечены из порошкообразного никеля, отрицательные пластины спрессованы из смеси  $ZnO$  с губчатый цинком с добавкой крахмала. В качестве сепаратора применяется целлофан и 1,5 слоя бумаги. Электролит — р-р КОН уд. в. 1,3 с добавкой 10 г/л LiO. Разрядное напряжение при токе 8 час. режима 1,8—1,5 в. С повышением силы разрядного тока снижается  $Q$  и напряжение НЦА. При  $t_{\text{ре}} = -20^\circ$   $Q$  НЦА в 2,5 раза меньше  $Q$  при  $+20^\circ$ .

Н. Бардина

**5K145.** Миниатюрные герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы. Mrha Jiří. Miniaturní zaponzdřené nikl-kadmiové akumulátory. «Slaboproudý obzor», 1960, 21, № 6, 858—863 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Кратко описаны основные характеристики миниатюрных герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов, изготавливаемых в различных странах. Дано описание миниатюрного аккумулятора (А) этого типа, изготавливаемого в Чехословакии. Емкость А составляет (при 10-час. режиме) 225 ма-час, среднее напряжение 1,20 в, конечное напряжение после 10 час. работы  $\geq 1,10$  в, сила тока разряда 22,5 ма, вес 42 г, диам. 95 и высота 8,6 мм. Приведены кривые изменения напряжения А во времени при разряде различной силой тока и кривые изменения емкости в зависимости от силы тока.

В. Герцовский

**5K146.** Полупроводниковые выпрямители для химической промышленности. Tsukiji Kenji, Takei Fumio, Kuno Hiroshi. Semiconductor rectifiers for chemical industry. «Toshiba review, Toshiba Rev.», 1960, 15, № 6, 663—666 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрены выпрямители, применяемые при произ-ве  $Cl_2$ , Al и электрофторирования Cu и Zn.

Из резюме авторов

**5K147.** Электрохимические и электрометаллургические производства на заводе в Шедде. Sevin R. Les

fabrications électrochimiques et électrometallurgiques de l'usine de Chedde. «J. four électr. et inds électrochim.», 1960, 65, № 3, 119—121 (франц.).—Краткое описание 3-да в Шедде, производящего  $NaClO_3$ ,  $NaClO_4$ ,  $KClO_4$ ,  $NH_4ClO_4$ , Mn, Al, Cr, ферросплавы, сплавы Ti и синтетич. графит.

A. Скундия

**5K148.** Диафрагменный электролизер для производства тяжелой воды с уменьшенной емкостью. Kawashima N. «Om. Дзэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag.», 1959, 46, № 11, 1229—1231 (японск.).—Описаны различные методы концентрирования  $D_2O$  (до 99,6%). Подробно описаны электрохим. метод концентрирования и конструкция электролизера с диафрагмой и сжатием  $H_2$  и  $O_2$ .  $H_2O$  циркулирует противотоком, и в резервуаре происходит разделение  $H_2O$  и газа. Для уменьшения сопротивления межэлектродное расстояние  $\sim 10$  мм.

М. Гусев

**5K149.** Отчет комитета по хлорной промышленности за 1959 г. Ehlers Nelson J., Hampel Clifford A. Report of the chlor-alkali committee of the industrial electrolytic division for the year 1959. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 9, 794—794 (англ.).—В 1959 г. в США произведено всего 3 887 350 т хлора. В 1959 г. мощности по хлору распределялись: 75% — ванны с диафрагмой, 19% — ванны с ртутным катодом, 5% — натриевые ванны. Сообщаются сведения о произ-ве соды, КОН, хлоратов, перхлоратов, Al, Mg, Na, Ti, Zr, Mn, Li, Be, Cr, Ta, Nb.

Г. Волков

**5K150.** Пути снижения перенапряжения водорода на катодах хлорной ванны. Кучинский Е. М., Коханов Г. Н. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 2 (14), 36—41.—Изучалось перенапряжение водорода на воздушно и термически окисленных катодах в р-ре 120 г/л NaOH в 190 г/л NaCl без гипохлорита и с добавлением его при  $D = 4-200$  ма/см<sup>2</sup> и  $t_{\text{ре}} 80^\circ$ . Наблюдаемый рост перенапряжения во времени объясняется изменением адсорбционных свойств поверхности катода по отношению к атомарному водороду. В присутствии  $NaClO$  в р-ре происходит растворение Fe с последующим осаждением его на катоде, в результате чего поверхность катода развивается и перенапряжение водорода падает, составляя в современных хлорных ваннах 1,0—1,03 в.

Г. Волков

**5K151.** Исследование анодного процесса при электролизе раствора хлористого натрия. Нечипоренко Н. Н., Ворошилов П. Х., Сивокон Н. В., Бейдин В. К. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1818—1828.—В лабораторной модели электролизера с двумя диафрагмами и протоком электролита из среднего отделения в электродные пространства изучен анодный процесс выделения хлора. Расход тока на окисление графитового анода понижается с увеличением конц-ии хлорида, повышением  $D$  и уменьшением  $t_{\text{ре}}$ . Выделение кислорода повышается с понижением конц-ии электролита в тем большей мере, чем больше  $D$ . При низкой конц-ии хлорида (50 г/л) анодно образуется  $NaClO_3$  при отсутствии в анолите  $NaClO$ . Изменение конц-ии NaCl от 305 до 150 г/л мало влияет на выход хлора. С повышением  $D$  износ анода на 1 т  $Cl_2$  должен уменьшаться.

Г. Волков

**5K152.** О разрушении графитовых анодов при электролизе хлорида натрия в присутствии сульфат-ионов. Флиеский М. М., Веселовская И. Е., Джагацкая Н. Р. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 8, 1901—1903.—Методом баланса анодного процесса исследовано влияние ионов  $SO_4^{2-}$  на разрушение графитовых анодов и показано, что это влияние увеличивается с ростом  $t_{\text{ре}}$  и конц-ии  $SO_4^{2-}$ . Механизм влияния  $SO_4^{2-}$  на анодный процесс состоит в адсорбции этих ионов графитом, что было показано с помощью  $S^{35}$ . Рассчитано, что ионы  $SO_4^{2-}$  заполняют до 60% поверхности анода, что уменьшает конц-ию ионов  $Cl^-$  и приводит к увеличению разряда кислорода. Адсорбция  $SO_4^{2-}$  яв-

ляется функцией потенциала и без поляризации отсутствует. Г. Волков

**5K153.** Исследования процесса прямого получения гидроксидов натрия и других материалов из морской воды. Часть V. Влияние одновременно присутствующих  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на выход по току. Kume Taizo, Hisano Takeo. Studies on the direct manufacture of sodium hydroxide and other materials from sea water. Part V. Influence of co-existing  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  ions on the current efficiency. «Rec. Oceanogr. Works Japan», 1959, Spec. № 3, 151—154 (англ.).—Изучено влияние примесей  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на ВТ при электролизе. Получены NaOH из 3%-ных р-ров NaCl на ртутном катоде. Для р-ра NaCl, не содержащего примесей, при скорости Hg 10—13 мл/мин ВТ растет от ~85 до ~95% с увеличением  $D_k$  от 0,02 до 0,06  $a/cm^2$  (с дальнейшим повышением  $D_k$  ВТ не изменяется). При содержании в р-ре 0,3 мг/мл  $Mg^{2+}$  увеличение  $D_k$  от 0,04 до 0,2  $a/cm^2$  ведет к падению ВТ от ~80 до ~45%. При содержании в р-ре 1,0—1,5 мг/мл  $Mg^{2+}$  ВТ составляет ~70% при 0,02  $a/cm^2$  и ~30% при 0,2  $a/cm^2$ . Примеси  $Ca^{2+}$  значительно меньше влияют на ВТ. При  $D_k$  0,1  $a/cm^2$  добавка 0,4 мг/мл  $Ca^{2+}$  снижает ВТ от 95 до 90%. Для р-ра, содержащего 3% NaCl, 1,0 мг/мл  $Mg^{2+}$  и 0,4 мг/мл  $Ca^{2+}$  (рН 6,2) при  $D_k = 0,2 a/cm^2$ , ВТ падает линейно с увеличением конц-ии Na в амальгаме (при конц-ии Na 0,002% ВТ ~65%; при конц-ии Na 0,005% ВТ = 40%). И. Магидсон

**5K154.** Технический анализ ванны для электролиза [раствора]  $Na_2SO_4$  с фильтрующей диафрагмой и ртутным катодом. Eguchi Tamotsu. Technical analysis of the cell for  $Na_2SO_4$  electrolysis with filter diaphragm and mercury cathode. «J. Electrochem. Soc. Japan. Overseas Ed.», 1959, 27, № 7—9, E163—E166 (англ.); Transl.—Данки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1959, 27, 422.—Выведено дифференциальное ур-ние зависимости выхода по току и конц-ии  $H_2SO_4$  от плотности тока, скорости протекания р-ра и толщины диафрагмы. Анализ процесса, проведенный с помощью этого уравнения, показывает, что можно получить выход по току по  $H_2SO_4$  95% при конц-ии ее 250 г/л. Конц-ия  $H_2SO_4$  не должна превышать предельного значения, как бы высока не была плотность тока. Влияние толщины диафрагмы заметно, когда ВТ составляет 90—97%. Г. Волков

**5K155.** Автоматическая дозировка воды, подаваемой в разлагатель амальгамы. Корескы А. Automatická regulace dávkování vody do rozkladného zlabu rtuťového elektrolyzériu. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 4, 196—197 (чешск.).—В произ-ве едких щелочей амальгамным способом конц-ия щелочи регулируется кол-вом воды, добавляемой для разложения амальгамы. Рассмотрена схема и приведено описание электронвматич. способа дозировки воды, подаваемой на 40 ванн. Датчиком для регулирования служит изменение напряжения на участке общего шинпровода, питающего постоянным током ванны. В. Елинек

**5K156.** Об увеличении выхода по току при образовании кислородных соединений хлора. Stanču Lica. Asupra îmbunătățirii randamentului de curent la formarea compuşilor oxigenați ai clorului. «Bul. Inst. politehn. București», 1958, 20, № 3, 90—106 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Проведены опыты с вертикальными (В) и горизонтальными (Г) платиновыми электродами, показавшие, что ВТ хлората выше при Г-электроде. При 20° и 20 мл/см<sup>2</sup> ВТ на В-электродах 80,4%, а на Г-электродах 85,5%. Показано влияние времени на образование хлората, который из нейтр. р-ров образуется через относительно большой промежуток времени, так как предварительно у анода должен образоваться гипохлорит, переходящий путем окисления в хлорат. Г. Волков

**5K157.** Новые формы платино-танталовых электродов. Müller P., Speidel H. Neue Ausführungsformen von Platin-Tantal-Elektroden. «Metall», 1960, 14, № 7, 695—696 (нем.).—Вместо применяемых в настоящее время в произ-ве перекисей платиновых электродов с танталовым токоотводом в виде стержня предлагается использовать рамные электроды. К поперечным Тастержням, служащим для подвода тока, привариваются перпендикулярно полосы из Pt-фольги. При такой форме электрода снижаются омич. потери в токоотводе, достигается более равномерное распределение тока, уменьшается разогрев Pt, что значительно снижает ее потери. В. Паланкер

**5K158.** Платинированные титановые аноды. Vombara G., Gherardi D. Anodi di titanio-platino. «Metallurgia ital.», 1959, 51, № 10, 462—465 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

**5K159.** Оптические методы исследования отделанной поверхности. Heavens O. S. Optical methods of studying surface finish. «Trans. Inst. Metal Finish.», 1959, 36, № 5, 159—165. Discuss., 165—166 (англ.)

**5K160.** Точная голтовка. Enyedy Ralph F. Precision barrel finishing. «Metal Finish.», 1960, 58, № 7, 85—90 (англ.).—Краткое описание технологии прецизионной механич. обработки деталей в барабанах. А. Скудид

**5K161.** Поверхность после металлографической полировки алмазными пастами. Klemm Heinz. Zur Oberfläche nach der metallographischen Politur mit Diamantpaste. «Werkstoffe und Korrosion», 1960, 11, № 8, 474—478, XXXI, (нем.; рез. англ., франц.).—Рассматриваются механизм процесса полирования, природа поверхностного слоя металла, состояние поверхности после полировки алмазными пастами. Исследованы различные виды полирования, в том числе полирование алмазной пастой (0,25  $\mu$ ), в сочетании с травлением в р-рах  $FeCl_3$  и  $Na_2S_2O_8$ . Полученная толщина поверхностного слоя, подвергнутого воздействию при полировании алмазными пастами, составляет максимум 0,2  $\mu$ . А. Козьминский

**5K162.** Жидкие полировальные составы. Silman H. Progress in liquid polishing compositions. «Electroplating and Metal Finish.», 1960, 13, № 5, 159—163 (англ.).—Рассмотрено применение жидких и твердых составов для полировки. Указаны преимущества применения жидких составов. Е. Хомякова

**5K163.** Новый метод и оборудование для регенерации серной кислоты и получение сульфата железа при травлении. Кълчицов Ст. Нов метод и инсталация за регенерирането на сярна киселина и получаване на железен сулфат при байбрането. «Лека пром-ст.», 1959, 8, № 12, 19—20 (болг.).—Описан метод и приведена схема циклонно-кристаллизационной установки системы «Рутнер» для регенерации  $H_2SO_4$  и получения  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  из отработанных травильных р-ров. Я. С.

**5K164.** Анодирование магния в растворах фторидов. Higgins W. F. Fluoride anodizing of magnesium. «Light Metal Age», 1959, 17, № 11—12, 8—40 (англ.)

**5K165.** Анодные процессы при электрохимическом полировании алюминия. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Форопозова Н. Л. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 2079—2084.—Исследовано влияние состава электролита,  $D_a$  и т-ры на анодный потенциал и качество полировки. Оптимальный состав электролита (в %):  $H_3PO_4$  43,  $H_2SO_4$  30,  $CH_3OH$  4,  $H_2O$  21;  $D_a$  25  $a/dm^2$ . Установлено, что значительное повышение блеска Al в результате электрохим. полирования связано с образованием на нем тонкой окисной пленки, которая формируется в первые 2 мин. электролиза. Пленка увеличивает сопротивление анода, что приводит к выделению диоксида титана и способствует частичному разрушению пленки. Н. Михайлов

**5K166.** Получение толстых пленок при анодировании алюминия. Csokán Paul. Réalisation d'un revêtement d'oxyde dur sur l'aluminium par oxydation anodi-



электро-  
формен  
14, № 7,  
стоящее  
тродов с  
лагается  
ным Та-  
аривают  
и такой  
окоотво-  
ение то-  
снижает  
еланкер  
и. Во-  
по. «Ме-  
ол.; ре-  
а

отделан-  
thods of  
h., 1956,

F. Pesci-  
7, 85—90  
ионной  
Скундин  
ской по-  
a. Z. ur  
mit Dia-  
1, № 8,  
смагри-  
ода по-  
сти по-  
разо-  
вание  
нием в  
верхо-  
порово-  
0,2 м.  
инский  
l m a n  
Electro-  
англ.)—  
состав  
ения  
мякопа  
генера-  
за при  
адация  
не на  
р, 1959,  
на схе-  
систе-  
FeSO<sub>4</sub>.

Я. С.  
Фтори-  
esium.  
гл.)—  
теском  
и д и-  
мия»,  
соста-  
ка-  
олита  
а/дм<sup>2</sup>.  
и Al в  
бразо-  
орми-  
лячи-  
лению  
руше-  
айлов  
рова-  
revé-  
nodi-

que. «Corros. et anticorros.», 1960, 8, № 4, 158—165 (франц.).—Описана методика получения толстых (150—250 м) пленок при анодировании Al и его сплавов в р-ре H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M, т-ра 1°. Напряжение при межэлектродном расстоянии в 10—15 см составляет 40—55 в. Да не регулируется; время анодирования 30 мин., для получения особо твердых покрытий — 60 мин. Высокые механич. свойства и теплоустойчивость пленок делают возможным применение их в качестве износостойких защитных покрытий оборудования, предназначенного для транспортировки и хранения жидкостей и газов. Н. Михайлов

5K167. Влияние подготовки поверхности алюминия на катодную поляризацию при электроосаждении хрома. Иванов Б. Е., Худяков В. Л. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 2, 330—334.—Изучена катодная поляризация Al (99,9% чистоты) в р-ре CrO<sub>3</sub> (2M) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,04 н.) при D<sub>к</sub> до 0,2 а/см<sup>2</sup>; аноды — Pt; т-ра 20 ± 0,5°. Установлено, что потенциалы Al изменяются в первые минуты пребывания в электролите, достигая затем почти одинаковых значений. Это объясняется разрушением первоначальных адсорбционных и окисных пленок и созданием новых адсорбционных. Потенциалы образцов, оксидированных в р-рах H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, изменяются незначительно, что указывает на устойчивость этих пленок в хромовом электролите. С помощью микрофотографии исследования установлено, что на пассивированных образцах осадки распределяются равномерно по всей поверхности, а на анодированных — в виде отдельных центров, образующихся в порах пленки. Приведенные кривые «потенциал — время» показывают, что методы подготовки поверхности оказывают существенное влияние на форму поляризационных кривых. И. Галль

5K168. Нанесение гальванических покрытий на алюминий. Fitz Gerald-Lee G. The practice of electroplating aluminium. «Prod. Finish.», 1960, 13, № 3, 84—89 (англ.).—Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 14, 57792. М. М.

5K169. Новый метод никелирования сплавов алюминия. Atkinson James T. N. Novel process for plating nickel on aluminium alloys. «Plating», 1960, 47, № 5, 509—512 (англ.).—Предлагаемая технология позволяет производить никелирование сразу после цел. обезжиривания, в процессе которого окисная пленка на поверхности покрываемого изделия утоньшается. Окончательное снятие окисной пленки происходит во время никелирования, поскольку электролит имеет повышенную кислотность. Состав электролита (в г/л): NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 200, NiBF<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 66; NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 4, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20; pH 1. Введением NiCl<sub>2</sub> достигается более полное растворение окисной пленки. Сила сцепления покрытия с основой ~350 кг/см<sup>2</sup>. Термообработка изделий после покрытия улучшает сцепление. Приведена методика анализа электролита. К. Кривошук

5K170. Предварительная подготовка изделий из бронзы и некоторых латуней перед нанесением гальванических покрытий. Bascquis Guy. La préparation du bronze et de certains laitoins avant électrolyse. «Galvano», 1960, 29, № 280, 279—280 (франц.).—Описана технология обработки поверхностей изделий из бронзы и латуней. Особое внимание обращается на промежуточные промывки. Н. Аллатова

5K171. pH. Richter H. Le pH. «Galvano», 1960, 29, № 284, 509—511 (франц.).

5K172. Вспучивание гальванических покрытий. Richter H. Les dépôts cloqués. «Galvano», 1960, 29, № 280, 291—293 (франц.).—Кратко рассматриваются условия, приводящие к испугиванию гальванич. осадков Cu, Cd, Zn. П. Стрекалов

5K173. Основы гальваностегии. 50, 52. Меднение. 51. Анализ электролитов для меднения. Serota L. Science for electroplaters. 50, 52. Copper plating. IV. 51. Copper bath analysis. «Metal Finish.», 1959, 57, № 9, 85—88;

№ 11, 80—83; № 10, 77—80 (англ.).—50, 52. Приведен состав фторборатной и алкилсульфоновых ванн для меднения и рассмотрены условия процесса. Описаны методы анализа ванн.

51. Описаны электролитич. и объемный методы определения Cu и объемный метод определения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в сернокислых электролитах). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 17, 70223. М. М.

5K174. К вопросу применения медноаммиачного электролита. Гальдикене О. К., Молчадский А. М., Матулис Ю. Ю. «LietTSR Mokslų Akad. darbai, Tr. AN LitССР», 1960, B2/22, 139—143 (рез. лит.).—Для непосредственного меднения стальных деталей и получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных покрытий рекомендуется электролит состава (в г/л): CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 90, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80, NH<sub>4</sub>OH (22%) 180 мл/л; т-ра 18—20°; pH 10,5. Наложение переменного (D = 3—4,5 а/дм<sup>2</sup>) тока на постоянный (D<sub>к</sub> + 2,5—4 а/дм<sup>2</sup>) улучшает сцепление покрытий с основой. М. Платков

5K175. Электролитическое рафинирование меди. Lockyer P. C., Neller R. R. Electrolytic refining of copper. «Metal Ind.», 1960, 96, № 6, 140—144; № 7, 129—130, 134 (англ.).—Описание цеха электролитич. рафинирования меди в Сев. Родезии. А. Скундин

5K176. Электролитическое извлечение цинка из растворов сульфата и хлорида цинка. Riesenka mpf A. Elaboration du zinc par voie électrolytique à partir d'une solution de chlorure et de sulfate de zinc. «Rev. métallurgie (France)», 1960, 57, № 6, 542—543 (франц.; рез. англ., исп., нем.).—Zn извлекался из отходов произ-ва цветных металлов. Состав р-ра (в г/л): Zn 25—50, Cl 15—30, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 40—60, Cd 0,1—0,3, Tl 0,5—0,9, As 0,001—0,07, Sb 3,5, Fe 0,02—0,6; анод — магнетит; катод — электролитич. Zn; D<sub>к</sub> 300—400 а/м<sup>2</sup>; т-ра 30°; напряжение на ванне 6 в. После 1500 час. работы анодов в лабор. условиях на их поверхности не было обнаружено никаких следов коррозии. Опыты, проведенные в полупромышленных условиях, позволяют оценить продолжительность работы магнетитовых анодов в 4 месяца. Добавка 10—20 кг клея на 1 т Zn обеспечивает получение однородных осадков. Повышение концентрации Zn с 35 до 100—120 г/л выпариванием электролита и перемешивание р-ра увеличивает ВТ<sub>к</sub> до 70—90%. Полученный Zn содержал (в %): Pb 0,012, Cd 0,002, Fe 0,0024. П. Стрекалов

5K177. Изучение поведения перекиси свинца в электролите во время электроосаждения цинка. Tsu g u o k a Takeshi. «Нихон когэ кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan», 1959, 75, № 857, 1037—1044 (японск.; рез. англ.).—Изучалось влияние PbO<sub>2</sub> (образующегося на аноде), PbO и PbSO<sub>4</sub> на качество катодного Zn. Показано, что PbO<sub>2</sub> суспендирован в электролите (Э) в коагулированном виде вследствие восстановления на катоде, в отличие от PbO или PbSO<sub>4</sub>, присутствующих в Э в дисперсном состоянии. PbO<sub>2</sub> легко разлагается при восстановлении на катоде, превращаясь вначале в PbO, а затем в PbSO<sub>4</sub>. PbO<sub>2</sub> осаждается механически на катодном Zn, вследствие чего последний становится губчатым, а выход Zn по току значительно уменьшается. Потенциал катода становится более положительным. Эти явления ускоряются с повышением т-ры и при наличии в Э ионов Co. PbO и PbSO<sub>4</sub> оказывают значительно меньшее влияние на качество катодного Zn, чем PbO<sub>2</sub>. Н. П.

5K178. Электролитическое получение индия повышенной чистоты. Плеханов Л. Г. «РазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. AN КазССР. Сер. металлургия, обогащения и огнеупоров», 1960, вып. I (7), 58—58 (рез. каз.).—Разработан процесс очистки и рафинирования индия с целью дальнейшего использования его как сырья для получения сверхчистых металлов. Исходный металл, содержащий 3,1512% примесей (из них в %): Fe 0,01, Pb 0,1, Tl 1,0, Zn 1,0, Ca 0,01, Hg

1,0, Cd 0,03, Ga 0,0001, Cu 0,001, Mg 0,0001) растворяют в разб. HCl. При этом удаляется Hg. Pb и Cd удаляются путем обработки р-ра  $H_2S$  в течение 30–45 мин. Для удаления Ti р-р перемешивают с твердым адсорбентом и фильтруют. Электроосаждение In проводят с платиновыми электродами при потенциале катада  $-0,5$  в и т-ре  $25^\circ$ . По снижению конц-ии In до 9–10 г/л электролиз прекращают. ВТ In 94%. Металл после рафинирования содержал 0,0521% примесей (из них: Pb 0,05, Ti 0,001, Si 0,001, Cu 0,0001%). Н. М.

**5K179. Электролитическое осаждение кадмия из аммониевых электролитов.** Попов С. Я. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1959, 79, 65–75.—Изучено влияние состава аммониевого электролита и режима электролиза на структуру Cd-осадков и равномерность его распределения. Установлено, что из хлористоаммониевого электролита, содержащего CdO и  $NH_4Cl$ , получают плотные, мелкокристаллич. осадки;  $D_K \leq 0,5$  а/дм<sup>2</sup>.

При введении в электролит  $CdCl_2$ , допустимая  $D_K$  увеличивается, но осадки становятся более крупнокристаллич. и ухудшается рассеивающая способность. При ионизации pH р-ра структура осадка также укрупняется. Благоприятное влияние на структуру и распределение металла оказывают столярный клей, желатина, тиомочевина и дисульфонафталиновая к-та. Оптимальный состав электролита (в г/л): CdO 12,  $CdCl_2$  40,  $NH_4Cl$  250,  $H_3BO_3$  20; pH 6,8–7. ВТ<sub>к</sub> 100%. В сульфатноаммониевом электролите также получают мелкокристаллич. Cd. Действие добавок аналогично. Для кадмирования деталей со сложным профилем рекомендуют составы электролитов (в г/л): CdO 30,  $(NH_4)_2SO_4$  250,  $H_3PO_4$  20, тиомочевина 5, декстрин 10; pH 6,8;  $D_K$  0,5 а/дм<sup>2</sup>; т-ра 20–25°. Для кадмирования деталей с менее сложным профилем конц-ию CdO можно увеличить до 60 г/л,  $D_K = 2$  а/дм<sup>2</sup>. При толщине слоя Cd в 4 м пористость не обнаружена на Cu, Fe и латуни. Отслаивания Cd не наблюдается при изгибе до полной поломки образца. З. Соловьева

**5K180. Повторный электролиз и определение примесей в электролитическом железе.** Oka Shumpei, Mukaiho Takashi. «Соро сикэнсэ пэмпо, Annual Rept Engng Res. Inst. Fac. Engng, Univ. Tokyo», 1960, 18, № 2, 14–17 (японск.; рез. англ.).—Описана установка для изучения поведения примесей во время электролиза р-ра соли Мора. Для улучшения распределения тока на катоде использовался рамный катод спец. конструкции. Примесь С отделялась путем охлаждения жидким  $O_2$  и после окисления до  $CO_2$  определялась масс-спектрометром. Примеси Cu, Pb, Sn и Zn определялись полярографически с использованием переменного тока. Установлены следующие кол-ва примесей в электролитич. Fe (в вес. %): на аноде С 0,013, Cu 0,0013, Pb + Sn 0,0004, Zn 0,026, на катоде С 0,011, Cu 0,0000, Pb + Sn 0,0001, Zn 0,016. В. Левинсон

**5K181. Методы контроля железных электролитов.** Шаферштейн И. Я., Пулатов А. «Докл. Акад. Фанхом РСФСР Точикистон, Докл. АН ТаджССР», 1959, 2, 35–36 (рез. тадж.).—Описан метод определения  $Fe^{2+}$  в хлористых электролитах железения путем титрования пробы р-ром аскорбиновой к-ты с трилоном Б. М. М.

**5K182. Блестящее выравнивающее никелирование.** Slavíček Miloslav. Lesklé niklování s vyrovnávacím účinkem. «Techn. a ekon. inform. oboru racion. výroby», 1960, № 2, 20–28 (чешск.).—Состав электролита (в г/л):  $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$  300,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  80,  $H_3BO_3$  40, синтапон L 0,05, р-толуолсульфамид 2,0, выравнивающая добавка (1% г кумарина + 450 мл  $CH_3COOH$ ); т-ра р-ра  $55 \pm 5^\circ$ ; pH 4,5–5,5;  $D_K$  4–6 а/дм<sup>2</sup>. Ежедневно в ванну следует вводить 0,02 мл/л 40%-ного формальдегида. Скорость осаждения Ni 1,0–1,2 м/мин. Для приготовления ванны стальной резервуар, облицованный резиной, наполовину заполняют дистил. или кипяченой водой, вводят рассчитанное кол-во основных компонентов ( $H_3BO_3$  заранее растворяют в теплой воде), все перемешивают, нагревают ванну до  $50^\circ$ , фильтруют через активированный уголь, перемешивают и проводят электролиз в течение 0,5–1 часа с Ni-анодом при  $D = 0,1–0,2$  а/дм<sup>2</sup>; в очис. ванну вводят добавки и добавляют воду. Состав анода (в %): Ni + Co  $\geq 99,5$ , С  $\leq 0,1$ ; S  $\leq 0,02$ , Fe  $\leq 0,25$ , Cu  $\leq 0,1$ , Si-следы, Ni остальное. Анодное и катодное пространства желательнее разделить диафрагмой из ткани. В. Елинек

**5K183. Автоматическое регулирование pH в ваннах никелирования.** Gabrielson Gunnar. Automatic pH regulation of nickel-plating solutions. «Metal Finish. J.», 1960, 6, № 66, 239–242 (англ.).—Описанная система автоматич. регулирования pH работает от датчика — стеклянного электрода в паре с каломельным электродом. Напряжение от пары электродов, записываемое от pH р-ра, подается на фотореле, которое электрически связано с электромагнитом. Электромагнит открывает и закрывает доступ сжатого воздуха в стеклянную колбу с р-ром  $H_3BO_3$ . Колба имеет два отверстия — для подачи р-ра  $H_3BO_3$  в колбу и для стока р-ра в ванну никелирования. Стеклянный стержень, работающий под действием сжатого воздуха, закрывает или открывает отверстие подачи р-ра в колбу. Применение стекла в качестве конструктивного материала предупреждает попадание каких-либо загрязнений в электролит через добавляемый р-р  $H_3BO_3$ . Точность регулирования pH  $\pm 0,3$ . Р. Криволудский

**5K184. О влиянии примесей в сульфаминном электролите на качество катодного олова.** (Сообщение 2). Левин А. И., Чжан Го-хэн. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 4, 854–860.—Исследовано влияние примесей в сульфаминном электролите состава (в г/л):  $Sn_{общ}$  40,  $NH_4SO_3H_{своб}$  80,  $H_2SO_4$  30, клей 4,0, β-нафтол 0,7; т-ра  $20^\circ$ ;  $D_K = 30$  а/дм<sup>2</sup>. Если разряд металла примеси сопровождается относительно малой поляризацией (Cu, Pb и т. д.), то состав катодного осадка соответствует содержанию примесей в р-ре. Повышение  $D_K$  от 100 до 450 а/дм<sup>2</sup> и т-ры от 10 до  $40^\circ$  приводит к снижению содержания Pb и Cu в катодном осадке. Если выделение примесей сопровождается заметной хим. поляризацией (Fe, As, Sb), то состав осадка оказывается относительно чище состава р-ра. Примеси Cu, Bi, As и Sb в материале анода имеют ограниченную растворимость. Сообщение 1 м. РЖХим, 1961, № 1, 1K150.

**5K185. Электроосаждение свинца и сплавов свинец-олово из пирофосфатных электролитов.** Sree Vasant, Miss, Vaid J., Char T. L. Rama. Electrodeposition of lead and lead-tin alloys from the pyrophosphate bath. «J. Electrochem. Soc. Japan. Overseas Ed.», 1958, 26, № 4–6, E78–E80 (англ.).—Pb осаждается в виде гладких, мелкокристаллич. осадков из р-ра состава (в г/л): Pb 20,7,  $P_2O_5$  4–79,2, клей 1; ВТ<sub>к</sub> = 96–100%. Предельная  $D_K$  (5 а/дм<sup>2</sup>) увеличивается при увеличении конц-ии металла и pH и снижается при добавлении цитрата аммония, глицерина, желатин и β-нафтола. Аноды — Pb. Изученный электролит сравним по свойствам с сульфаминным, но у него выше рассеивающая способность. Сплавы Pb-Sn (10–100% Sn) хорошего качества осаждаются из р-ра состава (в г/л): Pb 10,4 Sn 11,8,  $P_2O_5$  4–7,8, ВТ<sub>к</sub> ~ 90–100%. Содержание Pb в сплаве уменьшается с увеличением конц-ии Sn в р-ре, увеличением  $D_K$  и т-ры, скорости перемешивания и введения добавок. Катодная поляризация в обоих случаях мало зависит от условий электролиза. Сплавы представляют собой твердые р-ры. З. Соловьева

**5K186. Технология электрохимического осаждения сплава Sn-Cd и его коррозионная стойкость в условиях**

лониях, Н. П., В. тейне советар, Cd-Sn (4 в г/л) 50–60, = 1,5–2 и конц-чество эионной 20–60° пассиви (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C 5K187 нов. Ж. трофот 276 (ре 5K188 ну J. 1960, 15 логия 1 5K189 нотехн гдизюю (инисс автома лич. в троля принци ния и жидко Хим, 1 Frie «Klerp Дан к детали 5K19 K. H. verzin 38 (не кидно гульир 5K1 чески m и p selbst Ausfü (нем. крыт водом в нее детал 5K лизов 4 o w Meta Meta тич. катод и ко Пос. мосф 5K ния тект Исс NaC воге но, эде T12-

ловиях, приближающихся к тропическим. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Фонтейнес Е. А. «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовет», 1959, вып. 53, 72—81. — Для осаждения сплава Cd-Sn (40—60% Sn) рекомендуется электролит состава (в г/л):  $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$  240—250,  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  24—30,  $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$  50—60,  $\text{HBF}_4$  50—70,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  18—20, клей 0,5—4;  $D_K = 1,5\text{—}2$  а/дм<sup>2</sup>; т-ра 18—25°. Исследовано влияние  $D_K$  и концентрации компонентов в электролите на состав и качество осадков. Установлено, что наилучшей коррозионной стойкостью при 25—100% влажности и т-ре 20—60° обладают сплавы, содержащие 40—60% Sn и пассивированные в р-ре состава (в г/л):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5—10,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_7$  150.

Из резюме авторов 5K187. Электроосаждение магнитотвердых сплавов. Жогина В. М., Казначей Б. Я. В сб. «Электрофототр. и магнитография». Вильнюс, 1959, 274—276 (рез. лит.). — См. РЖХим, 1960, № 4, 12775.

5K188. Гальванопластическое производство. Серпуху J. Electroforming at Georgia Techn. «Res. Engng», 1960, 15, № 2, 14—18 (англ.). — Кратко описана технология гальванопластики произ-ва радиодеталей. А. С.

5K189. Методы автоматического контроля в гальванотехнике. 3. Кимура Хироси. «Киндзоку хэмэн гиэцзю гэндзё панфурэтто», 1959, № 69, 34—37 (японск.). — Рассматриваются схемы и приборы для автоматич. контроля за покрытием металлов в гальванич. ваннах. Кратко описаны метод автоматич. контроля и регулирования уровня жидкости в ваннах и принцип устройства современных систем поддержания и регулирования частоты и необходимого состава жидкости в ваннах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 13, 53259.

Ю. Шувалов 5K190. Автоматизация в гальванотехнике. Rüb Friedmund. Automation in der Galvanotechnik. «Klempz Fachber.», 1960, 68, № 6, 191—193 (нем.). — Дан краткий обзор автоматов, применяемых в гальванодеталей. В. Паланкер

5K191. Автоматизация процесса лужения. Motsch K. Heinz. Antriebstechnik in elektrolytischen Bandverzinnungsanlagen. «Elektro-Welt», 1960, C5, № 4, 86—88 (нем.). — Описан автомат для лужения, схемы перекидного, разделяющего и сортирующего устройств, регулирования  $D_K$ . С. Фиргер

5K192. Барабаны для гальванотехники. Автоматические и полуавтоматические устройства. Rüb Friedmund. Trommel-Galvanisierapparate. Halb- oder vollselbsttätig arbeitende Galvanisierapparate verschiedener Ausführungen. «Maschinenmarkt», 1960, 66, № 52, 8—9 (нем.). — Указывается, что барабаны для гальванич. покрытия деталей снабжаются в настоящее время приводом для подъема барабана из ванны и погружения в нее, а также автоматич. устройствами для промывки деталей. В. Паланкер

5K193. Получение металлического тория электролизом расплава. Takeuchi S., Kachi S., Sawlow T. «Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals», 1959, 23, № 6, 333—336 (японск.; рез. англ.). — Металлич. Th получали электролизом  $\text{K}_2\text{ThF}_6$  в эвтектич. смеси  $\text{KCl-NaCl}$ ; анод — графитовый тигель; катод — Мо-стержень. Исследовалось влияние  $D_K$ ,  $D_K$  и конц-ии Th на ВТ<sub>К</sub> и размер частиц порошка Th. Последний сплавляли в слиток в дуговой печи в атмосфере инертного газа. Из резюме авторов

5K194. К теории электролитического рафинирования титана. Суходский В. А. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливно», 1960, № 4, 63—68. — Исследован процесс рафинирования Ti из расплава  $\text{NaCl}$  (х. ч.). Электроды были изготовлены из листового Ti (98,5% Ti + 0,18% Fe + 0,09% Si). Установлено, что причиной выделения металлич. Ti на стенках электролизера при рафинировании является р-ция  $\text{Ti}^{2+} + 2\text{Na}^+ = \text{Ti}^0 + 2\text{Na}^+$ . Причиной выделения  $\text{Na}^0$

является его одновременное выделение с Ti на катоде. На аноде кроме растворения Ti идет окисление  $\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+$ . Исследовано влияние замены иона Na на ионами щел. и щел.-зем. металлов. Установлено, что при введении в электролит  $\text{TiCl}_3$  возросла растворимость Ti на аноде и увеличился ВТ<sub>К</sub> Ti. Н. Михайлов

5K195. Электролиз двуокиси титана в расплавленных солях. Ануфриева Н. И., Иванов А. И. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливно», 1960, № 4, 9—14. — Исследован процесс электролиза  $\text{TiO}_2$  в расплавленных фтористых, хлористо-фтористых и хлористых солях. Электролизом  $\text{TiO}_2$  в смесях солей при т-рах 800—900° и  $D_K = 0,5\text{—}3,0$  а/см<sup>2</sup> не удалось выделить на катоде металлич. Ti. Показана возможность получения металлич. Ti электролизом  $\text{TiO}_2$  и рутилового концентрата состава (в %):  $\text{TiO}_2$  91,  $\text{SiO}_2$  0,95,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,47,  $\text{ZrO}_2$  0,19 в электролите из 65%  $\text{CaCl}_2$  + 25%  $\text{BaCl}_2$  + 10%  $\text{NaCl}$  при т-ре 750° и  $D_K = 15$  а/см<sup>2</sup>.

Н. Михайлов

5K196. Электролиз четыреххлористого титана в расплавленных хлористых солях. Гоппенко В. Г., Иванов А. И. «Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливно», 1960, № 4, 15—25. — Лабораторные исследования электролиза  $\text{TiCl}_4$  в расплавленных хлоридах щел. и щел.-зем. металлов показали возможность электролитич. получения металлич. Ti этим способом. Лучшие результаты получены в расплавах: I.  $\text{KCl-NaCl-20\% MgCl}_2$  (содержание  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  может изменяться от 0 до 80% каждого) при 650—750° и  $D_K = 0,3\text{—}5,0$  а/см<sup>2</sup>. II. 30%  $\text{CaCl}_2$ , 20%  $\text{BaCl}_2$ , 45%  $\text{NaCl}$  при 600—750° и  $D_K = 1,0\text{—}5,0$  а/см<sup>2</sup>. Катодный металл содержал 92—99% Ti и был загрязнен Fe, Si, Al, C, H и другими примесями, попадавшими в металл из недостаточно стойких материалов стенок электролизера (фарфор, кварц, шпат, графит), анода (обычный графит), катода (сталь), недостаточно чистого сырья и аргона. При электролизе  $\text{TiCl}_4$  в расплаве  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  получен сплав Ti-Al. Н. Михайлов

5K197. Алюминивый паливной элемент. Йокота Йосио. [Тоё кандэнти кабусики кайся]. Японск. пат. 6571, 30.07.59. — Смесь графита и деполяризатора ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , какой-либо персульфат, бихромат, перхлорат, окись меди, окись или перекись серебра) с какой-либо органич. связкой хорошо перемешивают, наносят на металлич. Al или какой-либо другой носитель и используют это как катод. Анодом служит металлич. Al или сплав с преобладающим содержанием в нем Al. Между анодом и катодом помещают какой-либо натуральный или синтетич. газоскопич. материал, напр. бумагу, вату, полотно, пропитанный каким-либо соединением Hg, напр.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , сохраняют в сухом состоянии, перед использованием в него заливают воду. Напр., элемент с катодом из  $\text{AgCl}$  площадью 34 см<sup>2</sup>, анодом из Al-Hg площадью 12 см<sup>2</sup> и электролитом (500 см<sup>3</sup>), содержащим 0,5 моля  $\text{NaCl}$ , при сопротивлении нагрузки 1 ом дает продолжительность разряда 6 час., плотность тока на аноде 27 ма/см<sup>2</sup>, коэф. использования анода 94%.

В. Зломанов

5K198. Катод из окиси серебра для батарей. Мацунэ Сиро. [Юаса данти кабусики кайся]. Японск. пат. 3977, 20.04.60. — Отлитую или прокатанную пластинку из галоида серебра толщиной ~0,9 мм подвергают электролитич. восстановлению в щел. электролите (10% р-р  $\text{NaOH}$ ) при  $D = 10$  ма/см<sup>2</sup>, в результате получают губчатую серебряную пластинку, которую после промывки окисляют электролитически в 40%-ном р-ре  $\text{NaOH}$ , в результате получают пластинку из окиси серебра, которую используют в дальнейшем, как катод электрич. батарей. В. Зломанов

5K199. Сухой гальванический элемент. Икэдо Коносукэ, Нагано Хироюки. [Санъё дэнки



и. к.). Японск. пат. 7622, 1.09.59.—К  $MnO_2$  добавляют в-ва, которые не вступают с  $MnO_2$  и  $Zn$  в электрохим. р-до, но образуют вместе с примесями ( $Cu$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ), содержащимися в деполяризаторе, комплексные соли, напр. глицин, этилендиамин, бис-ацетилацетон-этилендимин, этилендиаминтетрауксусную к-ту, с таким расчетом, чтобы содержание этих добавок в деполяризаторе было на 1% выше содержания примесей. Добавление указанных добавок нейтрализует вредное влияние примесей, содержащихся в деполяризаторе, и полностью исключает возможность саморазряда элемента.

В. Зломаков  
5K200. Изготовление пористых цинковых электродов. Икэда Коносукэ, Нагано Хироюки, Охияри Ясунака. [Сантё канки кабусики кайся]. Японск. пат. 3181, 6.04.60.—Листовой  $Zn$  0,1—1,0 мм амальгамируют, погружая в водн. р-р какой-либо соли  $Hg$ , промывают водой и нагревают при 150—350° в течение 20 мин.—2 час. В результате  $Hg$  равномерно диффундирует внутрь  $Zn$ -листа. Амальгамированный  $Zn$  измельчают и из полученного порошка формуют электроды. Патентуемый метод дешев и безопасен с точки зрения санитарии и гигиены, так как полностью исключает возможность отравления ртутью.

В. Зломаков  
5K201. Угольные электроды для сухих элементов. Футида Кё, Такува Цуноо. [Юаса дэнтэ кабусики кайся]. Японск. пат. 10133, 5.12.57.—С целью максим. уменьшения контактного сопротивления между электродом и пастой угольный электрод вначале погружают в р-р, обладающий высокой гидрофобностью, напр. парафин, жиры или смолы. Когда эти в-ва заполняют сравнительно большие поры электрода, через которые может просочиться р-р, их удаляют с поверхности электрода.

М. Гусев  
5K202. Свинцовая аккумуляторная батарея. Ито Фусико. [Юаса дэнтэ кабусики кайся]. Японск. пат. 5160, 14.05.60.—К активной массе аккумуляторных пластин при их пастировании добавляют  $Co$  в виде  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  в кол-ве 0,02—0,2% и  $Ag$  в виде  $Ag_2SO_4$  в кол-ве > 0,001% от кол-ва  $PbO$ . Добавление к активной массе  $Co$  и  $Ag$  увеличивает коррозионную стойкость пластин и уменьшает саморазряд аккумулятора.

В. Зломаков  
5K203. Конденсатор. Ягитани Такаюки. [Сигацу дэнки сэйоакудзё]. Японск. пат. 5317, 17.05.60.—Конденсаторную бумагу или пленку из какого-либо не проводящего ток органич. материала, напр. полиэтиленфталата, покрывают с одной стороны краской, проводящей ток, с таким расчетом, чтобы по обеим сторонам осталась узкая (до 1 мм) полоса, не покрытая краской. В качестве второго полюса используют металлич. фольгу, напр. алюминиевую, все это свертывают в трубку обычным способом и присоединяют выводы.

М. Гусев  
5K204. Электролитический конденсатор. Сато Итиро. [Нихон дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 4435, 30.05.59.—Предлагается несколько вариантов конструкции малогабаритного танталового спирального конденсатора с жидким и твердым электролитом. Проволока, из которой навивается спираль, может быть пропаяна. Катодом может служить или спираль, или стержень, или корпус конденсатора. В конденсаторе с твердым электролитом спиральные катод и анод, навитые один на другой, покрываются  $MnO_2$  и графитом и опрессовываются в пластмассу.

М. Л.  
5K205. Мембраны для электродиализа. Schmidt E. m. o. Membranen für die Elektrodialyse. [Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin]. Пат. ФРГ 1060355, 17.12.59.—Патентуется металлокерамич. мембрана для электродиализа концентрированных р-ров, размер пор в мембране можно менять путем наложения или включения таких в-в, как  $AgCl$ ,  $MgCl_2$ .

Г. Волков

5K206. Метод получения тяжелой воды с применением электролитического каскада. Bey Wilhelm von der, Heský Hans. Mit elektrolytischer Kaskade arbeitendes Verfahren zur Herstellung von schwerem Wasser. [Friedrich Uhde G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1058470, 19.11.59.—Катодный газ, образующийся на отдельных ступенях электролиза, подвергается сжижению с последующей дистилляцией. При этом жидкий водород, получаемый с каждой ступени каскада, подается на общую дистилляционную установку в место колонны, соответствующее концу дейтерия на данной ступени. Полученный при дистилляции тяжелый водород сжигается обычным способом с получением тяжелой воды. В качестве электролита первой ступени каскада применяется концентрат с содержанием дейтерия, при котором в катодном газе конца дейтерия равна или меньше, чем в обычной воде. Этот способ обеспечивает снижение расхода энергии, уменьшение требуемого кол-ва флегмы при дистилляции и, соответственно, уменьшение требуемого кол-ва тарелок в колонне. Раздельное сжижение водорода, получаемого из каждой ступени каскада, не требует увеличения общей требуемой поверхности теплопередачи, применяется лишь несколько измененная схема включения теплообменников. Полученный в основном каскаде концентрат тяжелой воды может быть дополнительно концентрирован в дополнительном каскаде, где получаемые газы сжигаются и полученная вода подается на предыдущую ступень каскада.

Я. Лаппи  
5K207. Бездиафрагменный электролизер с вертикальным ртутным катодом для амальгамного способа. Honsberg Werner. Diaphragmenlose Elektrolysezelle mit vertikaler Quecksilberkathode für das Amalgamverfahren. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ 1062233, 7.01.60.—Патентуется электролизер, отличающийся тем, что к плоскому носителю стекающего ртутного катода прилагает пленчатая сетка из электроизоляционного материала, которая отделяет от катода кусковую анодную массу. Носитель катода предпочтительно устраивается в середине электролизера, а анодная кусковая масса заполняет электролизер до наружных стенок. Непосредственно к катоду может прилагать более плотная сетка, а на нее укладывается более грубая сетка. Назначение сетки — уменьшить скорость течения ртутного катода и разделить электроды. Применение кускового анода решает задачу поддержания постоянного межэлектродного расстояния.

Г. Волков  
5K208. Электролитическая установка для получения хлора и каустика. — Installation électrolytique, notamment pour l'obtention du chlore et de soude. [Georges-Pierre Weiss]. Франц. пат. 1214797, 12.04.60.—Патентуется установка для произ-ва хлора и каустика электролизом в ваннах с  $Hg$ -катодом, отличительными признаками которой являются: установка ванн без проходов между ними, крышки ванн являются настилами, с которого производится обслуживание ванн, днища ванн имеют форму листа с загнутыми краями и служат как опорой для установки ванн, так и проводниками тока. Достигается экономия площади пола и пняпроводов.

Г. Волков  
5K209. Уплотнение изолирующих труб биполярного электролизера. Storsand Bjarne, Cafilisch Christian. Isolierrohrdichtung an einem Bipolarelektrolyseur. [Maschinenfabrik Oerlikon]. Швейц. пат. 342205, 31.12.59.—Патентуется уплотнение изолирующих труб, служащих для отвода газов из биполярного электролизера и выполненных из эластичного устойчивого к электролиту и газу минерала, отличающееся тем, что уплотняющие эластичные муфты надеваются как на изолирующие газоотводные трубы, так и на штуцера соединяемых аппаратов, причем газоотводные трубы входят концентрически внутрь штуцеров и образуют внутреннюю кольцевую щель, за-

полненную

щает полн

5K210.

man Jo

hos Inc.]

устройств

катодом

защепля

кладок. I

на высот

кладки, I

межэлект

ствие из

5K211.

мемным

trolytic

[Rohm &

тентуе

нич. к-т

водн. р-

разделе

3 камер

вер. к-т

мера ме

Под дей

через д

модейст

к-ты, в

жуготно

ную кат

десса я

быть р

больше

ной к-т

бой. Пр

дую кат

товлен

ного ил

добави

диафра

в трех

фрагм

двини

помещ

тодную

ный р-

3 час.

= 0,065

межкато

$COOH$ ,

вращен

к-ты у

ной кат

за на

5K212.

ганца

Adol.

fahren

Manga

nen M

11.04.6

время

1) кра

пернож

той >

холодн

должа

род вы

5K213.

И в а

кабус

веден

полненную газом или наполнителем, что предотвращает попадание электролита к месту уплотнения.

Г. Волков  
5K210. Устройство для опускания анодов. Szechman Joshua. Adjustable supports for anodes. [Amtec Inc.]. Пат. США 2919237, 29.12.59.—Патентуется устройство для опускания анодов в ваннах с ртутным катодом. Анодные стержни снаружи крышки ванны закрепляются на подставках, состоящих из ряда прокладок. При вынимании прокладки аноды опускаются на высоту, соответствующую толщине удаленной прокладки, и таким образом осуществляется уменьшение межэлектродного расстояния, возрастающего вследствие износа анодов.

Г. Волков  
5K211. Электролитические превращения с ионообменными диафрагмами. Bodamer George W. Electrolytic conversions with permselective membranes. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2921005, 12.01.60.—Патентуется метод произ-ва слабых органич. и неорганич. к-т путем пропускания постоянного тока через водн. р-р соли соответствующей к-ты. Электролизер разделен двумя катионообменными диафрагмами на 3 камеры. Анодная камера заполняется сильной минер. к-той, катодная — щелочью, промежуточная камера между диафрагмами — р-ром соли слабой к-ты. Под действием тока ионы  $H^+$  мигрируют из анолита через диафрагму в промежуточную камеру, где взаимодействуют с анионами соли с образованием слабой к-ты, в то время как ионы  $Me^+$  мигрируют из промежуточной камеры через вторую диафрагму в катодную камеру. Наряду со слабой к-той продуктами процесса являются  $O_2$ ,  $H_2$  и щелочь. Электролизер может быть разделен катионообменными диафрагмами на большее число камер. В этом случае камеры с сильной к-той и солью слабой к-ты чередуются между собой. Процесс можно вести непрерывно, сделав каждую камеру проточной. Диафрагмы могут быть изготовлены из полиэтилена, поливинилхлорида, натурального или синтетич. каучука или других полимеров с добавкой 25—75% катионообменной смолы. Толщина диафрагм — 0,5—2,5 мм;  $D = 0,01—0,22 \text{ а/см}^2$ . Напр., в трехкамерный электролизер с Pt-электродами и диафрагмами из сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола с 70% катионообменной смолы были помещены: в анодную камеру — 0,1 н. р-р  $H_2SO_4$ , в катодную — 0,1 н. р-р  $NaOH$ , в промежуточную — 10%-ный р-р  $CH_3COONa$ . После электролиза в течение 3 час. 40 мин. при напряжении 11—12 в и  $D = 0,065 \text{ а/см}^2$  (к концу периода —  $0,0065 \text{ а/см}^2$ ) в промежуточной камере было получено 0,064 экв.  $CH_3COOH$ , что соответствует практически полному превращению  $CH_3COONa$  в  $CH_3COOH$ . В анолите конц-я к-ты увеличилась на 0,0013 экв., кол-во  $NaOH$  в катодной камере возросло на 0,064 экв. Во время электролиза на катоде выделялся  $H_2$ , на аноде —  $O_2$ .

С. Б.  
5K212. Получение кристаллической двуокиси марганца электролизом растворов солей  $Mn^{2+}$ . Lange Adolf, Boethin Theo, Schröter Arno. Verfahren zur Gewinnung eines in kristalliner Form aus Mangan (II)-salzlösungen elektrolytisch abgeschiedenen Mangandioxyd — Niederschlag. Пат. ГДР 18541, 11.04.60.—Для удаления  $MnO_2$  с поверхности анода во время электролиза предложены следующие методы: 1) кратковременная реверсия тока; 2) постоянный ток периодически заменяется переменным током с частотой  $> 50 \text{ гц}$ ; 3) анод переносится из рабочей ванны в холодную воду, подкисленную  $H_2SO_4$  (50 г/л), где продолжается электролиз; образующийся при этом кислород вызывает растрескивание и удаление  $MnO_2$ .

В. Эбериль  
5K213. Обработка поверхности полупроводников. Иваса Кадзую, Амая Акио. [Токё цусин когё кабусики кайся]. Японск. пат. № 5644, 27.07.57.—Приведена схема установки для электрохим. травления

поверхности Ge и In p-ром, электропроводность которого меньше, чем электропроводность полупроводника.

М. Гусев  
5K214. Нанесение водоотталкивающего покрытия на окрашенные поверхности из анодированного алюминия. Arndt Herbert, Seiler Heinz. Wetting compound for colored aluminum anodized surfaces. [Midwest Manufacturing Corp.]. Пат. США 2924539, 9.02.60.—Патентуется способ нанесения на окрашенные поверхности из анодированного алюминия (напр., детали холодильников) несмываемого и водоотталкивающего покрытия путем их погружения на 7 мин. при  $t$ -ре  $\sim 100^\circ$  в водн. р-р этилендиаминтетрауксусной к-ты или ее солей.

Н. Михайлов  
5K215. Способ получения медно-свинцового порошка. Procédé de fabrication de poudre de cupro-plomb. [Soc. Industrielle des Coussinets]. Франц. пат. 1189952, 8.10.59.—Р-р, содержащий этилендиаминтетрауксусную к-ту или ее соли,  $CuCN$ , соли  $Pb$ ,  $NaOH$ ,  $NH_4OH$  и  $NaCN$  (или  $KCN$ ), подвергают электролизу при  $D = 1—100 \text{ а/дм}^2$ ; напряжении 6—12 в;  $t$ -ре 30—100°. Полученная на катоде губка промывается, измельчается в порошок и сушится при 80°.

М. М.  
5K216. Метод нанесения гальванических покрытий. Boyett C. B. Method of plating metallic surfaces. [Terry Industries, Inc.]. Пат. США 2893931, 7.07.59.—Поверхность Al-изделий облуживается потоком влажного воздуха, несущим с собой суспензию абразива до тех пор, пока на поверхности изделия не образуется плотный слой абразива. Изделие быстро переносится в электролит и включается небольшой ток, достаточный для того, чтобы выделяющиеся газы удалили слой абразива с поверхности. После удаления абразива силу тока увеличивают и производят хромирование.

М. М.  
5K217. Цианистый электролит для блестящего меднения. Татихара Иосихико, Хата Такуя, Оицука Масахиро. [Мицубиси дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 2414, 14.04.59.—В качестве добавок к электролиту предлагаются соли аминокислот ароматич. ряда или же спирты, альдегиды или нитрилы и другие производные карбоновой к-ты, которые могут переходить в аминокислоты ароматич. ряда, аминонитрилы ароматич. и жирного рядов, нитрокарбоную к-ту, хлоркарбоную к-ту или их смеси. Пример состава электролита (в г/л):  $CuCN$  60,  $NaCN$  70,  $Na_2SeO_3$  0,5, аминобензойная к-та 4,5;  $t$ -ра 70—75°; рН 12,6;  $D_k = 3 \text{ а/дм}^2$ . Осадок  $Cu$  был блестящим и имел высокое сцепление с основой.

В. Зломанов  
5K218. Амальгамирование металлических изделий. Аmano Ясудзи, Иноэ Кэндзи, Хаттори Харуо. [Мацусита дэнки сангё кабусики кайся]. Японск. пат. 1512, 1.03.60.—Поверхность изделия никелируют при  $D_k = 2—4 \text{ а/дм}^2$  и после этого изделие сразу же погружают в р-р состава (в г/л):  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  200,  $HgCl_2$  2,  $H_3BO_3$  30. В результате этого получают твердое Ni-Hg-покрытие равномерной толщины, приятного цвета, обладающее высокой коррозионной и износостойкостью. Пористость покрытия незначительна.

В. Зломанов  
5K219. Блестящее никелирование. Mohan A. and Improvements in or relating to nickel plating. [M. L. Alkan Ltd.]. Англ. пат. 837050, 9.06.60.—Патентуется метод блестящего никелирования изделий из цинка и его сплавов с промежуточным меднением. С этой целью в электролит для никелирования добавляют этилендиаминтетрауксусную к-ту (ЭДТА) или ее производные в кол-ве, равном или эквивалентном 20—140 г/л ЭДТА, 0,01—0,5 г/л 2-меркаптобензамидазола в качестве бескислородообразователя и 2—20 г/л в-ва, способствующего образованию пластичных покрытий с хорошей сцепляемостью (нафталин-моно-, ди- или три-сульфокислота, натриевая соль этих к-т или сахарин).

$pH = 3-6,0$  (5,0). Т-ра —  $40-80^\circ$  ( $\sim 60^\circ$ ).  $D_K = 8 \text{ а/дм}^2$  ( $1,5-4,1 \text{ а/дм}^2$ ). Водорастворимая соль ЭДТА или ее производные образует с никелем комплексное соединение, при этом конц-ция ионов в р-ре уменьшается. Недостаток свободных ионов никеля препятствует образованию контактного осадка никеля в момент погружения в ванну цинка. Пример. Составы ванны (в г/л):  $\text{NiCl}_2$  50,  $\text{NiSO}_4$  100,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30, трилон Б 60, 2-меркаптобензимидазол 0,25, Na-соли нафталин-ди-сульфокислоты 6, сахарин 4;  $pH = 5$ ; т-ра  $70^\circ$ ;  $D_K = 8 \text{ а/дм}^2$ .

Н. Михайлов  
5K220. Толщиномер. Hanysz Eugene A., Quinn Clark E., Weller Edward F., Jr. Coating thickness gage. [General Motors Corp.]. Пат. США 2920269, 5.01.60.—Описывается схема индукционного толщиномера. Колебания высокой частоты с генератора подаются на катушку индуктивности, которая служит пробным щупом. При прикладывании этой катушки к покрытой детали в слое покрытия наводятся токи Фуко, что увеличивает нагрузку генератора и при токе, большем некоторого критического, эта нагрузка возрастает настолько, что генератор запирается. Порог нагрузки, запирающий генератор, зависит от частоты (как и скин-эффект).

А. Скуддин  
5K221. Метод увеличения электрического сопротивления никелевых газовых покрытий и получаемые детали. Cummins Orval J. Method of increasing electrical resistance of gas plated nickel coatings and resulting article. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2921871, 19.01.60.—Патентуется метод изготовления сопротивлений. В камере укрепляется изолированная медная проволока, к которой подводится напряжение (для разогрева); при т-ре  $110-140^\circ$  пропускается разбавленная аргоном смесь  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с 4-8%  $\text{NH}_3$ . Осажденная пленка Ni имеет в тонких ( $\sim 2-3 \mu$ ) слоях черную-голубой цвет и сопротивление  $16-20 \text{ ом/см}$ , а в более толстых ( $\sim 20-30 \mu$ ) — светло-серый цвет и сопротивление  $\sim 200 \text{ ом/см}$ .

А. Скуддин  
5K222. Аноды из диссоциируемых газообразных углеводородов для обеспечения непрерывной автоматической работы электролизеров (в частности, для производства алюминия) путем воспламенения. — Perfectionnement aux anodes à hydrocarbures gazeux dissociables pour assurer la marche continue et automatique de fours d'électrolyse par voie ignée, en particulier pour la fabrication de l'aluminium. [Louis Ferrand]. Франц. пат. 1197645, 2.12.59.—Предлагаются аноды из диссоциируемых газообразных углеводородов (напр.,  $\text{CH}_4$ ), характеризующиеся тем, что необходимый С получается при диссоциации указанных газов. Выделившиеся при этом частицы С осаждаются и агломерируются на анодной поверхности в виде губчатого слоя и прочно сцепляются с предварительно загруженной анодной массой. Освобожденный при диссоциации газ  $\text{H}_2$  не проникает в ванну, а отсасывается путем вытяжки через патрубок. Для предотвращения попадания  $\text{H}_2$  в ванну предусматривается анодный кожух, герметично закрытый в верхней части при помощи плотного, газонепроницаемого перекрытия, причем внутри анодного кожуха имеется электродная масса. Через покрытие и уплотнения пропущены один или несколько анодных стальных штырей в виде дырчатых труб. Эти штыри служат для ввода углеводородного газа под давлением, для поддержки электродной массы, а также для токоподвода.

З. Г.  
5K223. Устройство для измерения сопротивления электролита в ваннах получения алюминия. Lundborg Carl J. Measuring means for the bath resistance of aluminum reduction cells. [Anaconda Aluminum Co.]. Пат. США 2918421, 22.12.59.—Патентуемое устройство представляет собой потенциометр (П) из 3 переменных и одного постоянного сопротивлений. Рабочий ток этого П поддерживается в строго фиксированном

отношении к току, текущему через серию электролизеров (Э). Для этого последовательно с Э включено шунтированное калиброванное сопротивление, падение напряжения на котором компенсируется падением напряжения на постоянном сопротивлении П, причем любой разбаланс фиксируется нуль-инструментом, который связан с электромотором; этот мотор передвигает контакт на первом переменном сопротивлении П до компенсации. На второе и третье переменные сопротивления П подается напряжение с любого Э, причем навстречу ему включена э.д.с., равная напряжению разложения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Второе переменное сопротивление устанавливается пропорциональным общему сопротивлению электролитов и контактов в Э (коэф. пропорциональности равен отношению тока в Э к рабочему току П). Тогда в момент компенсации третье переменное сопротивление пропорционально сопротивлению электролита. Контакт этого переменного сопротивления также связан с электромотором, приводимым в движение в случае наличия тока разбаланса в соответствующем нуль-инструменте. А. Скуддин

5K224. Электролитическое рафинирование циркония. Gullett William W. Electrorefining of zirconium. [Chicago Development Corp.]. Пат. США 2927067, 1.03.60.—Электролитом служит расплав галогендов щел. и щел.-зем. металлов и низших хлоридов Zr. 1-й вариант: в закрытой трубке нагревают Zr-скрап и  $\text{PbCl}_2$  (1:1) и автентик  $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2$  так, чтобы получить расплав с 5% Zr. При т-ре  $1000^\circ$  в атмосфере Ar добавляют немного  $\text{ZrO}_2$ , охлаждают до  $750^\circ$ , при этом выпадают в осадок все окисные соединения Zr. Электролиз ведут с маленьким вибрирующим анодом. 2-й вариант:  $\text{ZrCl}_4$  и Na добавляют при  $700^\circ$  в  $\text{SrCl}_2$ , охлаждают в атмосфере Ar, дробят, вновь расплавляют и рафинируют Zr на железный катод при  $750^\circ$  и 20 атм. Содержание кислорода в анодном материале — 0,3%, в катодном — 0,005%.

А. Скуддин  
5K225. Метод непрерывного получения титана. Такубо Тама. Японск. пат. 8051, 24.09.57.—Описана конструкция электролизера непрерывного действия производительностью 500 г/час металл. Ti.

М. Гусев

См. также: Изучение р-ции рекуперации в элементе Лекланше 5B758. Изготовление сепараторов для аккумуляторов 5П175. Электроосаждение: Ga 5B732; 5B733; Pb 5B734, 5B735; Au 5B736; Ti-Co 5B737; Fe-Co 5B738; Ni-Co 5B739. Катодное восстановление магнетита 5B740. Электролиз расплавов 5B760—5B761. Метод определения аммиака в медном аммиачном электролите 5Д139. Электрополировка 5B741. Р-ение Cu 5B742. Электролитическое выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  5B732. 5E40. Электролиз смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$  5B756. Электровосстановление бензальдегида 5B757. Анодирование Al 5K320

## КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

### Общие вопросы

Редакторы П. П. Будников, С. И. Горелкина,  
А. С. Пантелеев

5K226. Активность окиси марганца в силикатных расплавах. Abraham K. P., Davies M. W., Richardson F. D. Activities of manganese oxide in silicate melts. «J. Iron and Steel Inst.», 1960, 196, № 1, 82—89 (англ.).—Определение активности  $\text{MnO}$  в расплавах с  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1500-1650^\circ$ . Библ. 24 назв.

А. Говоров  
5K227. Температурная зависимость модуля Юнга стекловидных окисей германия и кремния. Spinnert

S., Cle e  
modulus  
1960, 31,  
висимост  
делена л  
—185 до  
увелич  
ся. Для  
—180 до  
ся. Обра  
+ Fe + I  
плавлен  
GeO<sub>2</sub> им  
длину  
тывали  
резонанс  
расшире  
GeO<sub>2</sub> пр  
~535 к  
попереч  
четырёх  
дов GeO  
скорост  
При 500  
GeO<sub>2</sub>. Н  
перегиб  
составл  
SiO<sub>2</sub> E/  
причем  
подобие  
ные зав  
сравнен  
этих ме  
на 1° со  
5K228  
глинист  
чей. L  
la calcit  
rayons  
V, IX  
дования  
анализа  
нальщи  
использ  
ястных  
нирован  
5K229  
ства с  
kung z  
ten der  
494—49  
ность м  
обуслов  
туры. С  
выше с  
ния ис  
эдрич.  
динаци  
повыш  
Стабил  
плотно  
деформ  
тетраэ  
менее  
возрас  
структ  
стых  
расши  
сталли  
5K23  
вания  
Приб  
А. М.  
70.—Н



электро-  
включено  
те, паде-  
паденнем  
I, причем  
нтном, ко-  
перевдв-  
твлении  
ременные  
любого Э,  
напря-  
сопро-  
общему  
Э (коэф.  
в Э к ра-  
и третье  
сопро-  
ного со-  
м, приво-  
разбала-  
Скундин  
е диэко-  
g of lig-  
т. США  
ав галоя-  
ридов Zi.  
с-скрап и  
бы полу-  
сфере Ar  
при этом  
Zr. Элек-  
одом. 2-й  
SrCl<sub>2</sub>, ок-  
плавляют  
и 20 атм.  
е — 0,3%.  
Скундин  
титана.  
—Опис-  
действия  
И. Гусев

элемен-  
для ак-  
5B732;  
737; Fe-  
ние маг-  
5B761. Ме-  
ом элек-  
ение Cu  
2, 5B752,  
56. Элек-  
ирование

ина,

икатных  
W., Ri-  
de in si-  
96, № 1.  
О в рас-  
O<sub>2</sub> при  
Говоров  
Юнга  
pinnet

S., Cleek G. W. Temperature dependence of Young's modulus of vitreous germania and silica. «J. Appl. Phys.», 1960, 31, № 8, 1407—1410 (англ.).—Температурная зависимость модуля Юнга ( $E$ ) стекловидной  $\text{GeO}_2$  определена динамич. резонансным методом при т-рах от  $-185$  до  $540^\circ$ . С увеличением т-ры от  $-120$  до  $400^\circ$   $E$  увеличивается, а выше и ниже этих т-р — уменьшается. Для стекловидной  $\text{SiO}_2$   $E$  также увеличивается от  $-190$  до  $1175^\circ$ , а выше и ниже этих т-р — уменьшается. Образцы  $\text{GeO}_2$ , содержащие примеси  $0,0001\%$  ( $\text{Ca} + \text{Fe} + \text{Pb}$ ) и  $0,001\%$  ( $\text{Mg} + \text{Si}$ ), вытягивали из расплавленной при  $1500^\circ$  в Pt-тигле  $\text{GeO}_2$ . Образцы из  $\text{GeO}_2$  имели длину  $\sim 152$  мм, diam. 3,2 мм, а из  $\text{SiO}_2$  длину  $\sim 178$  мм, diam. 12,7 мм. Величину  $E$  рассчитывали из ф-лы:  $E/E_0 = (f/f_0)^2(1 + \Delta l/l)^{-1}$ , где  $f$  — резонансная частота,  $\Delta l/l$  — поправка на термич. расширение от комнатной т-ры. Измерение  $E/E_0$  для  $\text{GeO}_2$  произведено с точностью  $\pm 0,1\%$ ,  $E_0$  принято  $\sim 535$  кбар для  $\text{GeO}_2$  и 730 кбар для  $\text{SiO}_2$ . Эллипсность поперечного сечения образца приводила к получению четырех значений  $f$  при каждой т-ре. Нагрев образцов  $\text{GeO}_2$  до  $475^\circ$ , 4 час. выдержки и охлаждения со скоростью  $10^\circ$  в час приводили к увеличению  $E_0$  на 3%. При  $500$ — $545^\circ$  наблюдалось провисание образца из  $\text{GeO}_2$ . Кривые зависимости  $E/E_0$  от т-ры имеют два перегиба. Для  $\text{GeO}_2$   $E/E_0$  при  $-195$ ,  $-400$ ,  $400$  и  $550^\circ$  составляет 1,02; 0,99; 1,10 и 0,99 соответственно. Для  $\text{SiO}_2$   $E/E_0$  при  $-274$ ,  $-190$  и  $1175^\circ$  — 0,98; 0,96 и 1,112, причем измеренное при  $1175^\circ$   $E = 819$  кбар. Учитывая подобие структуры и энергий связи  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , сходные зависимости  $E$  от т-ры представляют интерес при сравнении с различием в коэф. термич. расширения этих материалов, составляющих  $7,5 \cdot 10^{-6}$  и  $0,5 \cdot 10^{-6}$  на  $1^\circ$  соответственно. Г. Соколов

5K228. Количественное определение кальцита в глинистых минералах дифракцией рентгеновских лучей. Legrand C., Bertrand A. Sur le dosage de la calcite dans les minéraux argileux par diffraction des rayons X. «Bull. Soc. franç. céram.», 1960, № 47, 83—91, V, IX (франц.; рез. англ., нем.).—Проведенные исследования показали, что с помощью рентгеновского анализа можно быстро и точно определить кол-во кальцита в глинистых породах. В качестве эталона использовались: кальцит, плавиковый шпат, смеси глинистых пород с кальцитом. Приведены кривые эталонирования. Библ. 6 назв. В. Рипина

5K229. Влияние структуры и тектуры на свойства слоистых минералов. Kiefer Ch. Wechselwirkung zwischen Struktur und Textur auf die Eigenschaften der blättrigen Minerale. «Keram. Z.», 1960, 12, № 9, 494—496 (нем.).—Термич. устойчивость, хим. активность и физ. свойства минералов слоистой структуры обуславливаются особенностями их кристаллич. структуры. Стабильность к дегидратации тем больше, чем выше степень симметрии решетчатой и степень окружения ионов  $\text{OH}^-$  другими ионами. Минералы с октаэдрич. слоем с 6-координацией стабильнее, чем с 4-координацией. Стабильность возрастает также по мере повышения симметрии сил связи в октаэдрич. слое. Стабильность возрастает также при повышающейся плотности упаковки ионов в октаэдрич. слое, при учете деформаций объема катионов. Это касается также и тетраэдрич. слоя, однако указанные факторы в нем менее изменчивы, чем в октаэдрич. слое. Стабильность возрастает также с возрастанием сил связи между структурными слоями решетки. Хим. активность слоистых минералов и такие физ. свойства, как термич. расширение, также находятся во взаимосвязи с кристаллич. структурой. А. Говоров

5K230. О возможностях практического использования некоторых метаморфических пород Южного Прибайкалья. Четвериков С. Д., Батанова А. М. «Вестн. Моск. ун-та. Геология», 1960, № 3, 58—70.—На основании хим.-петрографич. характеристики

кварц-диосидовых пород установлена возможность использования их для произ-ва стекла и белого литого камня, который можно использовать в строительстве и в качестве диэлектрика. Г. Геращенко

5K231. Исследования огнеупорных глин Америки, Израиля, Египта, Южной Африки и Франции. Köhler E. K., Patzak I., Serwatzky G. Einige Untersuchungen an Flint clays aus Amerika, Israel, Ägypten, Südafrika und Frankreich. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1960, 37, № 9, 410—419 (нем.; рез. англ., франц.).—Изучены физ.-хим. и технологич. свойства огнеупорных глин ряда стран. Исследован вопрос образования муллита в зависимости от т-ры обжига. Проведены рентгенографич. и микроскопич. исследования. Из резюме авторов

См. также: Неразрешенные проблемы изучения глинистых минералов 5Г95. Колич. анализ силикатов 5Д114.

### Керамика

Редакторы В. В. Аутко, С. В. Глебов С. И. Горелкина

5K232. Перспективы внедрения новой техники в целях развития стекольной и тонкокерамической промышленности. Birjac Ioan. Perspective pe linia introducerii tehnicii noi si a dezvoltării industriei sticlei și ceramice fine. «Ind. ușoară», 1960, 7, № 8, 317—320 (рум.).

5K233. Гранит — сырье для производства электро-технического фарфора. Бугай П. М., Быков П. М., Богинский Р. М. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 30—32.—Проведена работа по замене мняского пермита шершневским гранитом в массе высоковольтного фарфора. Опытные изоляторы выдержали все испытания, предусмотренные ГОСТ 6490-53. Пробивное напряжение в масле составило 158 кВ при норме 110 кВ. В. Аутко

5K234. Влияние предварительной сушки на литейные свойства промышленных глиняных шликеров. Okuda Susumu, Uei Isao. «Egē kēkai shi, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc., Japan», 1960, 68, № 773, 129—132 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние предварительной сушки глиняных шликеров при  $300^\circ$  с последующим их увлажнением до первоначальной влажности на скорость набора черепка при литье. Измерены усадка при сушке, прочность, пористость и объемный вес сырца. Из резюме авторов

5K235. О дегидратации глиняных шликеров. Te-raoka Ichiro, Ito Shuyu. Dehydration of slurries. «Sōkō to sōkai, Gyps. and Lime», 1960, № 46, 93—98 (японск.; рез. англ.).—Исследована дегидратация глиняных шликеров в процессе литья в гипсовых формах с помощью вискозиметра с вибрирующей пластиной. Приводятся ур-ние  $\lg t = 2 \lg X - A$ , где  $t$  — время набора черепка,  $X$  — толщина стенки формы,  $A$  — постоянная. Из резюме авторов

5K236. Высоочастотные керамические электроизоляционные материалы. Traxler Jindřich. Keramické izolační materiály pro vysokou frekvenci. «Sklář a keramik», 1960, 10, № 8, 218—221 (чешск.).—Приведены общие требования к электроизоляционным керамич. материалам для области ВЧ, общие сведения о технологии их произ-ва, главнейших кристаллич. составляющих, свойствах и некоторые физ.-хим. данные из области ВЧ-керамики. С. Глебов

5K237. Зависимость между некоторыми свойствами фарфора. Lidmanowski W., Ranachowski J. Zależność między niektórymi własnościami porcelany. «Przegl. elektrotechn.», 1960, 36, № 7, 264—266 (польск.).—Приведены данные исследований Электро-технич. ин-та электрофиз. свойств электрофарфора в зависимости от т-ры обжига в пределах  $1240$ — $1420^\circ$ . С. Глебов

5K238. Прецизионные пьезоэлектрические керамики для одноэлементного стереофонического звукоснимателя. Shoot Lyle E., Gray R. B., Luzar R. H. Precision piezoelectric ceramics for the single element stereophonic cartridge. «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1960, 39, № 6, 301—303 (англ.).—Описание одноэлементной пьезоэлектрич. головки для стереофонич. звукоснимателя, изготовленной фирмой Erie Technical Ceramics (США) из новой керамической композиции, а также добавочных операций и мер предосторожности в технологич. процессе произ-ва керамики, элемента. Керамика состоит из цирконово-свинцового титаната ( $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_2$ ). При изготовлении необходим непрерывный процесс выдавливания керамич. массы и равномерная сушка керамики. Контроль производится после сушки, обжига и прикреплении. Звукосниматель с новым керамич. элементом обладает плоской частотной характеристикой в пределах  $\pm 2,5 \text{ дБ}$  в диапазоне 60 гц — 16 кц и большой э.д.с. порядка 1 в на 1 кц. Приводятся эскизный чертеж элемента, фотографии головки и ее частотные характеристики.

Г. Соколов

5K239. Исследование поверхности керамических материалов при помощи обычного и электронного микроскопов. Даллендёрфер Р. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 317—328. Дискус., 429—431. Проведено исследование поверхности магнетит-ферритов и титанатов бария при помощи электронного микроскопа, используя реплики из триафола.

Г. Геращенко

5K240. Аппаратура для измерения электрических и других физических свойств диэлектриков в среде со строго определенной температурой и влажностью. Rychtera Miroslav, Blahnik Roman. Zřízení pro měření elektrických a jiných fyzikálních vlastností dielektrik v prostředí přesně definované teploty a vlhkosti. «Elektrotechn. obzor», 1960, 49, № 6, 304—307 (чешск.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Описание установки для измерения сорбционных изотерм, зависимости различных электрич. свойств диэлектриков от т-ры и влажности и измерения электрич. свойств диэлектриков в среде со строго определенными параметрами.

Из резюме авторов

5K241. Выбор электродов для изучения и применения керамических полупроводящих окислов. Sauer H. A., Flaschen S. S. Choice of electrodes in study and use of ceramic semiconducting oxides. «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1960, 39, № 6, 304—306 (англ.).—Измерено переходное сопротивление различных контактов с полупроводниковой керамикой на основе титаната бария. Уд. сопротивление, измеренное 2-зондовым компенсационным методом, было 16 ом.см, тогда как кажущееся уд. сопротивление, вычисленное по сопротивлению (включая контакты), достигло  $1,2 \cdot 10^8 \text{ ом.см}$  (при вжигании платиновой пасты). Наблюдалось выпрямление и нелинейность контактов. Наименьшее переходное сопротивление дали контакты сплавов In-Hg и In-Ga. Высказано мнение, что такое поведение связано с абсорбцией кислорода на поверхности полупроводников. При этом образуется поверхностный слой, объединенный электронами, который и отвечает за высокое контактное сопротивление. Малое сопротивление контактов из сплавов In-Hg и In-Ga объясняется тем, что сродство кислорода с электронами уменьшается из-за его взаимодействия с In-Hg или In-Ga.

Г. Соколов

5K242. Новые керамические материалы. 4. Керамические покрытия. 5. Керметы. Ногуты Тэдзи. «Кикай-но кэнки, Sci. Mach.», 1960, 12, № 2, 325—332; № 3, 442—448 (японск.).—4. Дана классификация керамич. покрытий, кратко описаны методы нанесения керамич. покрытий, в частности нанесение стекловидных покрытий на мягкую термостойкую сталь, на мо-

либден; нанесение керамич. покрытий методом распыления, методом испарения.

5. Дана характеристика керметов, полученных на основе окислов, карбидов, боридов и нитридов металлов. Приведен краткий технологич. процесс получения указанных керметов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 24, 27284.

М. Гусев

5K243. Влияние углерода на поверхностное натяжение жидких кобальта и никеля и их межфазное натяжение на границе с окисью алюминия. Еременко В. Н., Ниженко В. И. «Укр. хим. ж.», 1960, 26, № 4, 423—428.—На основании исследований процесса формирования металлокерамич. жаростойких сплавов на основе тугоплавких карбидов с Ni, Co или их сплавами в качестве цементующей связи разработана установка для измерения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов и краевых углов смачивания при высоких т-рах в вакууме или в защитных атмосферах с использованием индукционного нагрева. Определено поверхностное натяжение жидких Ni и Co на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в вакууме при т-рах 1550 и 1600°. Изучено влияние содержания углерода на поверхностные свойства жидких Ni и Co на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; обнаружена слабая поверхностная активность углерода на жидком Ni и Co, на первом он более активен, чем на втором. Рассчитаны адсорбционные изотермы углерода на жидком Ni и жидком Co.

Из резюме авторов

5K244. Электрические, термоэлектрические и гальваномагнитные свойства силицидов, переходных металлов. Нешпор В. С., Самсонов Г. В. «Докл. АН СССР», 1960, 133, № 4, 817—820.—Результаты исследования электропроводности, термоэлектродвижущей силы и эффекта Холла у силицидов ряда переходных металлов IV—VII групп периодич. системы и редкоземельных металлов: La, Ce, Pr. Библ. 16 назв.

Г. Геращенко

5K245. Производство, свойства и применение некоторых силицидов металлов. Grinthal R. D. Fabrication, properties, and applications of some metallic silicides. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 1, 59—64 (англ.).—Излагаются общие сведения, приводятся характеристики (кристаллич. структура, плотность, т-ра плавления, твердость, электропроводность) силицидов переходных металлов. Кратко описываются методы получения силицидов и изделий из них. Сообщается о выборе сплавов для силицидов и об исследованиях систем силицид—силицид. Силициды применяются в качестве нагревателей, а также в атомной пром-сти. Большие перспективы имеются для использования их в ракетной технике, в произ-ве огнеупоров и для жароупорных покрытий.

С. Г.

5K246. Процесс спайки керамики с титаном. Veltte A. J. Procédé scellément «céramique-titane». «Vide», 1960, 15, № 88, 330—341 (франц., англ.).—Фирмой T. S. F. (Орзэй, Франция) разработан процесс спайки керамики любого состава, но преимущественно корундовой (99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или форстеритовой с металлиз. Ti. Для спайки используется эвтектич. сплав Ag-Cu, плавящийся при 780°. При 850° в этот сплав добавляется 6% Ti. В зазор между керамикой и титаном вводится порошок припоя. Одновременно и быстро керамика и металл доводятся в вакуумной печи до т-ры 840°, затем постепенно до 850° и выдерживаются; готовый спай быстро охлаждается до 780°, затем нормально до ~20°. Весь процесс спайки следует вести в вакууме или в атмосфере Ar. Т-ра должна выдерживаться по заданной кривой с точностью  $\pm 2^\circ$ . Приведен ряд фотографий спаянных радиоламп и других радиоделателей из корунда и металлиз. Ti диам. до 90 мм и припайки сапфировых окошек диам. до 50 мм. Все соединения керамика-Ti обладают прекрасной вакуумной плотностью. Недостатками рекомендованного способа спайки является необходимость тщательной шлифовки де-

дом распы-

енных на

дов метал-

сс получе-

ние см.

М. Гусев

тное пата-

фазное на-

ре менно

30, 26, № 4

цесса фор-

млаво на

их сплава-

азработана

натяжения

в смачива-

защитных

нагрева

их Ni и Co

550 и 1600°

поверхност-

из  $Al_2O_3$ 

ость угле-

е активне

изотерми

е авторов

не и галь-

В. Докл.

аты иссле-

протекну-

яда пере-

система и

16 назв.

«Вращение

неко

O. Fabrica-

talic sili-

1, 59—61

дятся ха-

плотность,

(ение) св-

используют

них. Сооб-

50 исследо-

применя-

в атомной

использ

огнеупо-

С. Г.

ном. Vel-

«Viden».

Фирмой

с спайки

но кору-

аллич. Ti-

g-Си, пла-

валяется

рамка и

440°, затем

ый спай

до ~20°

или в

по зада-

фотогра-

талей из

трипайки

единения

ой плот-

роба пай-

ковки де-

талей перед спайкой, плохая термо- и электропроводность Ti и трудность присоединения Ti к другим металлам. Последнее затруднение, однако, в большинстве случаев легко преодолеть.

С. Глебов

5K247. Современные неметаллические огнеупорные и термостойкие материалы. 1, 2. Икэнэ Сукэ, Сэмба Кимико. «Кикай-но кэнкю, Sci. Mach.», 1960, 12, № 5, 681—686; 796—800 (японск.).—Краткий историч. обзор развития огнеупоров. Приведены технологии произ-ва и характеристики динасовых, основных, доломитовых и плавящих огнеупоров. Даны характеристики теплоизоляционных материалов, в частности релакционных теплоизоляционных керамич. покрытий, покрытий из керметов на основе окислов и карбидов. Даны характеристики пирокерама, абразивных материалов и теплоизоляционных материалов, применяемых в атомных реакторах.

М. Гусев

5K248. Огнеупорная промышленность Венгрии. Sövegjáró János. Hungarian refractories, «Hung. Heavy Inds.», 1960, № 30, 40—43 (англ.).—Приведены данные о свойствах и применении огнеупорных изделий: обожженных и безобжиговых магнезитовых, магнезито-хромитовых, хромомagneзитовых и обожженных высокоглиноземистых, содержащих 45—99,9%  $Al_2O_3$  (всего 9 марок). Наиболее ответственным видом из высокоглиноземистых огнеупоров являются изделия марки «корвизит», содержащие 99,9%  $Al_2O_3$  и имеющие об. в. 3,8—3,9 г/см<sup>3</sup>, огнеупорность 2000°,  $\sigma_{сж}$  3000 кг/см<sup>2</sup> и т-ру начала деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> 1600°.

С. Глебов

5K249. Огнеупорные глины и материалы, производимые в Австралии. Часть II. Производство огнеупорного кирпича фирмой Darley Fire-Brick Co. Bell G. Victorian fireclays and firebricks. Part II. The Darley Fire-Brick Co. Pty. Ltd., Bacchus Marsh. «Mining and Geol. J.», 1958, —1959, 6, № 3, 23—32 (англ.).—Часть I см. РЖХим, 1959, № 5, 16178.

5K250. Использование огнеупоров при выплавке чугуна. Dennis W. H. Refractory usage in zinc smelting. «Refractories J.», 1960, 36, № 9, 264—268 (англ.).—Приведены схематич. чертежи периодич. горизонтальных ретортных печей, вертикальных реторт для непрерывного получения Zn и ректификационных колонн. В качестве огнеупоров для горизонтальных реторт при получении Zn применяют необожженный шамот, содержащий глину, и шамот (50:50%) с добавкой 10—15% кокса; в последнее время применяют также же реторты из SiC как более теплопроводного и стойкого материала. В непрерывных печах предпочтительно используют огнеупоры из SiC, а в сводах и разделительных стенках дистилляционных колонн — динас. Горизонтальные шамотно-глиняно-коксовые реторты обычно изготавливают на самих заводах-потребителях, на гидравлич. прессах из масс с влажностью 12—15%, затем они медленно подсушиваются до влажности 0,2—0,3%, нагреваются докрасна и в горячем виде вставляются в печь. Срок службы такой реторты емк. 50—68 кг смеси (ZnO + C) обычно не превышает 40 суток. Реторты из SiC выдерживают не менее 120 суток. Правильно собранная футеровка непрерывных вертикальных реторт из карбонудовых и динасовых огнеупоров выдерживает до 3 лет без ремонта.

С. Глебов

5K251. Механизм дополнительного расширения высокоглиноземистых огнеупоров из кальцинированного боксита. McGee T. D., Dodd C. M. Mechanism of secondary expansion of high-alumina refractories containing calcined bauxite. «Industr. Heat.», 1960, 27, № 6, 1265—1266, 1268 (англ.).—Исходным сырьем служил кальцинированный боксит, состоящий из (%): плотных серых зерен с 86%  $Al_2O_3$  80, белых рыхлых зерен с 90%  $Al_2O_3$  10, бурых стекловидных зерен с 55%  $Al_2O_3$  5, круглых, черных и рыхлых зерен с 95%  $Al_2O_3$  5. Состав шихты: кальцинированный боксит, шамот из

огнеупорной глины и 15% пластичной глины в качестве связки. Для сопоставления были изготовлены образцы такого же состава, в которых вместо кальцинированного боксита вводили чистый, чешуйчатый глинозем. Образцы с содержанием 55—80%  $Al_2O_3$  изготавляли сухим прессованием, обжигали в интервале т-р 1200—1600°. Максим. дополнительное расширение (ДР) имели образцы с 70%  $Al_2O_3$ . Тонкое измельчение и высокая т-ра обжига увеличивают ДР. Образцы из кальцинированного боксита имеют ДР больше, чем образцы из чистого глинозема. Ввод добавок  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $B_2O_3$  вызывает увеличение степени ДР глиноземистых образцов, а NaF не изменяет величину ДР. В бокситовых же образцах добавка  $B_2O_3$  не влияет, а NaF практически исключает ДР. Рентгеновские и петрографич. исследования показали, что ДР вызывается образованием муллита. NaF содействует растворению муллита в жидкой фазе.

Я. Орловский

5K252. Безобжиговые форстеритовые огнеупоры. Solomon L., Birlogeanu C., Löbel B. Refractory forsterite nearse. «Rev. construcțiilor și mater. constr.», 1960, 12, № 7, 364—367 (рум.).—В Румынии были проведены лабор. исследования с целью разработки оптимального технологич. процесса произ-ва прессованных безобжиговых форстеритовых огнеупоров (БФО). Для этой цели использовали молотый порошок форстеритового клинкера, обожженного во вращающейся печи, со следующими свойствами: водопоглощение 3,4%, об. в. 2,79 г/см<sup>3</sup>, огнеупорность 1850°, хим. состав (в вес.%): MgO 50,2,  $SiO_2$  33,2,  $Fe_2O_3$  10,8,  $Al_2O_3$  2,0, CaO 2,2,  $Cr_2O_3$  0,7,  $P_2O_5$  1,1. В работе было изучено влияние на свойства БФО следующих производственных факторов: зернового состава порошка, состава и кол-ва связки (сульфитный щелок, жидкое стекло, цемент Сореля) и давления прессования (в пределах 300—2000 кг/см<sup>2</sup>). Прессованные образцы БФО, в форме цилиндров diam. 85, высотой 40 мм, сушили при 105°, после чего определяли их свойства. В результате работы были получены БФО со следующей характеристикой: огнеупорность 1850°, об. в. 2,55—2,56 г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_{сж}$  300—320 кг/см<sup>2</sup>, потеря при истирании нормальным песком 0,8—0,9 г/см<sup>2</sup>, усадка в сушке 0%. Оптимальные условия произ-ва БФО: зерновой состав порошка — прерывистый (55% зерен 1—5 мм + 45% < 0,088 мм), связкой должен быть сульфитный щелок, уд. в. 1,10, в кол-ве 4% от веса порошка; давление прессования 1000 кг/см<sup>2</sup>.

С. Глебов

5K253. Исследование форстеритовых огнеупоров после их службы в зоне спекания опытной цементной печи. Будников П. П., Богомолов Б. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 707—714.—Установлено, что обожженные форстеритовые огнеупоры (ФО) являются надежным футеровочным материалом для зон спекания вращающихся печей цементной пром-сти, так как их хим. устойчивость, прочность, термостойкость и износостойкость вполне удовлетворяют требованиям. Безобжиговые ФО из-за зональной потери прочности и ряда других факторов не могут быть использованы в цементной пром-сти. Наиболее уязвимой составляющей ФО является периклаз.

Из резюме авторов

5K254. Коррозия шамотного кирпича в печах. Steinhoff E. Fire bricks corrosion phenomena in furnaces. «Corros. Technol.», 1960, 7, № 9, 290—291 (англ.).—Сообщение о работах по изучению коррозии шамотных и других муллитсодержащих огнеупоров различными компонентами промышленных стекол ( $B_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ). Значительную роль в процессе коррозии шамотных огнеупоров в стеклоплавильных печах играет не только разрушение связки, но и внедрение указанных окислов непосредственно в сравнительно пористую решетку самого муллита, имеющую до 58% дырок diam. ~ 7 Å. По



этой причине в муллит могут сравнительно легко внедряться ионы, диаметр которых  $< 6-7 \text{ \AA}$ . Сравнительно более устойчивыми, чем алюмосиликатные, являются огнеупоры типа ZAS, состоящие из корунда,  $\text{ZrO}_2$  и стеклофазы. Поэтому можно считать, что муллитовые огнеупоры все более будут вытесняться в стеклоделии цирконовыми. Приведен ряд фактов высокой стойкости огнеупоров, содержащих всего 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , против коррозии в условиях варки стекла, когда поверхность огнеупора покрывается защитной пленкой стекла высокой вязкости. С другой стороны известны ряд случаев быстрой коррозии силлиманитовых огнеупоров и даже огнеупоров ZAS при  $1300-1500^\circ \text{C}$  в крекинг-установках в присутствии до 50% водяного пара или углерода, когда  $\text{SiO}_2$  восстанавливается до  $\text{SiO}$  и улетучивается, разрушая структуру кирпича. В присутствии жидкофазной стекловязкой муллитовый кирпич также разрушается по причине интенсивного роста кристаллов муллита, в результате чего кирпич делается грубозернистым и разбухает. Приведен ряд примеров, характеризующих коррозию даже наиболее стойких огнеупоров в зависимости от условий их службы. С. Глебов

5K255. Основные огнеупоры для насадок регенераторов мартеновских печей. Hargreaves J., Lakin J. R., Mackenzie J. Basic refractories for open-hearth furnace checkers. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1960, 59, № 7, 260—277. Discuss., 278—283 (англ.).—Изложены данные по лабораторному определению физ. свойств и шлакоустойчивости английских основных огнеупоров (О) (форстерито-хромитового, форстеритового, безобжигового магнезитового, 3 марок обожженного магнезитового; для сравнения взяты также шамотный О с 42%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силлиманитовый с 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и диас) и австрийского магнезитового кирпича. О исследовали с точки зрения их использования в насадках регенераторов мартеновских печей. Приведены данные заводских испытаний форстерито-хромитового и термостойкого магнезитового О английских 3-дов и австрийского магнезитового О на 3 английских металлургич. заводах. Данные лаборатор. и заводских испытаний основных О в 10 верхних рядах насадок в целом совпадают и показывают, что основные О английского произ-ва значительно уступают по качеству и стойкости в насадках австрийским магнезитовым. Уже через 11—12 недель службы верхние ряды насадок из английских основных О сильно зарастают отложениями мартеновской пыли и растрескиваются на куски, после чего 3—4 верхние ряда приходится заменять, а остальные 7—6 рядов очищать от пыли. Значительно лучше ведет себя австрийский магнезитовый О, который хотя также покрывается в верхних рядах насадки пылью, но зато растрескивается не более чем на 2 части, и его после очистки можно вновь использовать. Причинами этого преимущества является малая изменчивость модуля упругости австрийских О после теплосмен в пределах  $t-900-1400^\circ \text{C}$  (до 70 теплосмен) и высокий предел прочности при кручении ( $68 \text{ кг/см}^2$ ) при  $1300^\circ \text{C}$ . В целом использование английских основных О в насадках, по сравнению с шамотными, выгодно лишь при условии улучшения их физ. свойств и регулярной очистки насадок от пыли. Приведены данные о физ. свойствах основных О Англии и Австрии. С. Глебов

5K256. Контроль качества огнеупоров для различных ковшей. Hauster R. E. Quality control of ladle refractories. Industr. Heat., 1960, 27, № 9, 1933—1934 (англ.).—О необходимости контроля качества огнеупоров потребителем. В. А.

5K257. Маркировка абразивных материалов. Симанова О. Н. «Стандартизация», 1960, № 6, 26—28.—Сущность новой системы маркировки заключается в обозначении зернистости номинальным размером стороны ячейки контрольного сита, на котором задерживается основная фракция зерна данного номера. В. А.

5K258. Фарфоровые массы. Часть 3. Формование масс. Mehmel M. Die Porzellanmasse. 3 Teil. Verarbeitbarkeit der Masse. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 19, 512—514, 516—518 (нем.).—Обзор по вопросам формования изделий из фарфоровых масс различными методами (литье, прессование, выдавливание). Библ. 14 назв. Часть 2 см. РЖХим, 1960, № 10, 39421. В. Ауто

5K259. Изготовление фарфоровых изделий горячим литьем под давлением. Митин Н. Г., Зубатова И. Н., Романовская З. З., Кудрина Т. Н., Вишневецкий Б. И. «Стекло и керамика», 1960, № 9, 38—41.—В результате эксперим. работ установлен следующий режим литья:  $t$ -ра шликера  $68-75^\circ \text{C}$ ,  $t$ -ра формы  $20-25^\circ \text{C}$ , давление воздуха  $2-5 \text{ атм}$ . Шликер готовят из тонкомолотого фарфорового порошка и термопластичной связки (парафин и поверхностно-активное в-во). Приводятся принципиальные схемы 2 полуавтоматов для горячего литья под давлением чашек и ажурных тарелок. Г. Герацин

5K260. Дискуссия по статье Моргенрот и Шелера. «Литье технического фарфора с нижним наполнением форм». Simon Sajos. Discussion: Das Steiggußverfahren bei technischem Porzellan von A. Morgenroth und D. Scheler. «Silikattechnik», 1960, 11, № 5, 238—239 (нем.).—Описывается оригинальная установка для отливки унитазов на одном из предприятий Вентри, позволяющая значительно ускорить отливку с использованием меньших площадей и с сокращением отходов распыливания массы. Установка состоит из котла, который через питающую трубу наполняется литейным шликером. Из котла шликер через спускную трубу в дюзы поступает в 25 гипсовых форм с полистироловыми воронками. Воздух в котел поступает от компрессора, давление регулируется манометром. Наполнение форм шликером протекает за 3 мин. После набора черешка поступление воздуха прерывается, давление в котле падает и силой тяжести шликер из формы возвращается в котел. После этого производится промывка труб. Опытами установлено, что для ускорения отливки и равномерного отбора влаги из шликера целесообразно толщину стенок гипсовой формы сократить до минимума и внешнюю форму гипсовой формы приблизить к форме отливаемого изделия. Таким путем удалось из шликера плотностью  $165 \text{ г/л}$  в  $40-50 \text{ мин}$  отливать изделия с толщиной стенки в  $10 \text{ мм}$ . За 8 час. отливку можно производить 2 раза, при этом потребная рабочая площадь против обычного способа отливки сокращается на 75%. См. также РЖХим, 1960, № 19, 78086. С. Туманов

5K261. О просвечиваемости фарфорового черепка. Wyszynska Aleksandra, Syska Zbigniew. O przeświecalności czerepu porcelanowego. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 8, 234—237, 2—3 (обл.) (польск.; русск., англ.; франц.).—Дана теория просвечиваемости фарфорового черешка и влияние на просвечиваемость различных факторов, таких как  $t$ -ра обжига, вид кварца и каолина, род кристаллов муллита полевого шпата, плавней. Сделаны выводы относительно просвечиваемости и белизны фарфора.

5K262. Керамические массы для заделки электрических нагревателей. Reber W. Keramische Einbettmassen. «Sprechsaal Keramik, Glas, Email», 1960, 93, № 17, 451—452 (нем.).—Керамические массы для заделки электрических нагревателей (Э) не должны взаимодействовать с металлом, кол-во воды затворения должно быть небольшим, они должны обладать достаточной прочностью, малой гигроскопичностью, хорошими изоляционными и теплопроводящими свойствами. Состав масс (в %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2 \geq 40$ , связующего (глина, каолин)  $4-10$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $0,3-0,8$ , плавней незначительное кол-во.  $t$ -ра остекловывания  $> 1100^\circ \text{C}$ . Приведены свойства составов керамич. масс для заделки спиралей Э в

Формование  
Teil. Verat-  
Glas, Ema-  
— Обзор по  
ровых мес-  
выдавлива-  
1960, № 10.  
В. Ауто  
ний горючих  
убатова  
на Т. Н.  
р, 1960, № 9.  
полнен сле-  
°, т-ра фор-  
ликер при-  
поронка и  
поверхност-  
ные схемы  
давления  
Герацино  
и Шелера.  
наполнением  
Steiggruber  
Morgenroth  
№ 5, 238—  
таповка по  
й Венгрии,  
у с исполь-  
ием очагов  
котла, во-  
литейным  
то трубу и  
стироловы  
т компрес-  
ташолнение  
набора че-  
давление и  
формы воз-  
я промыш-  
торения от-  
кера це-  
сохранить  
формы при-  
ким путем  
0—50 мм.  
10 мм. За  
при этом  
го спосо-  
Хим, 1960,  
С. Туманов  
о черепи-  
bigniet  
«Szklo i  
(польск.)  
просвечива-  
на просве-  
к т-ра об-  
мульти-  
тносител-

1200° на основе  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ . Для более высоких т-р вместо глины в качестве связующего рекомендуется брать глиноземистый цемент. Сырьевые материалы с размером зерен 10—50 м тщательно смешивают в сухом виде и увлажняют 4—5% дистил. воды. Масса в течение 24 час. должна быть использована. Вместо воды можно использовать искусств. смолы. Сушат Э при 150—200° в течение 3—6 час., обжигают или в спец. печах или посредством нагрева спиралей. В. А.

5K263. Керамические чехлы. Cuming William R. Ceramic encapsulents. «Electron. Design», 1960, 8, №11, 54—55 (англ.).—Керамический материал для защитных чехлов электронных приборов состоит из неорганич. связки и наполнителя. В качестве связки используют щел. силикаты Na и K, кремнеземистый водн. золь, кремнеорганич. соединения (этилсиликат), силикаты Са (портланд-цемент), алюминаты и сульфаты Са, глины, стекла, оксихлориды цемента, оксифосфаты цемента (алюмофосфаты), неорганич. полимеры. Указывается, что щел. силикаты и кремнеземистые водн. золи используются в виде водн. колл. р-ров. При сушке от комнатной т-ры до 121° материал приобретает исключительно высокие связующие свойства. При использовании стекла наибольшая прочность достигается при обработке до 537°. Керамич. материалы со связкой из цементов обеспечивают устойчивость до 1640°. Для получения прочных керамич. связок на основе глины необходимо проводить обработку до т-ры  $\geq 816^\circ$ . В результате получают прочный, плотный материал с относительно хорошими электрич. свойствами. В качестве неорганич. наполнителей используют природную и синтетич. слюду, волокна из стекла, кремнезема, асбеста, глинозема и силикатов, вермикулит и перлит, пустотелые стеклянные микрошары, пустотелые глиняные глиноземистые парики и наполнители тяжелого типа из кремнезема, глинозема и  $TiO_2$ . Приведены свойства керамич. материала, используемого для изготовления керамич. чехлов для электронных приборов.

5K264. Автоматизация формовки мелкой хозяйственной керамической посуды. Syska Zbigniew. Automatyzacja formowania naczyń płaskich w ceramice szlachetnej. «Szklo i ceram.», 1960, 11, № 8, 231—233, 2—3 (обл.) (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Рассмотрена возможность автоматизации процесса формовки мелкой хозяйственной посуды на автоматах типа Роллер.

Из резюме автора  
5K265. Обезвоживание и сушка глинистых суспензий. Kleg Heinrich. Entwässerung und Trocknung von Tonsuspensionen. «Silikattechnik», 1960, 11, № 2, 65—68 (нем.).—Для использования в керамич. пром-сти глины, содержащих много механич. примесей, предлагается схема дробяще-сушильной установки. Проведено опробование и установлены технич. показатели ее работы. Процесс естественного обезвоживания и сушки глинистых шламов осуществляется в отстойниках. Основная часть воды из шлама удаляется через слой песка, покрытого мешочной тканью. Часть же воды удаляется испарением с поверхности шлама. Над отстойниками устраивают застекленную крышу или крышу из толя. Приведены сравнительные экономич. показатели по работе установок различных систем по обезвоживанию глинистых суспензий. Метод обезвоживания глинистых шламов по принципу пропускания их через слой песка по сравнению с другими способами обезвоживания является наиболее целесообразным как с технич., так и с экономич. точки зрения.

Г. Масленникова  
5K266. Отчет Brick Development Association о наблюдениях по производству изделий грубой керамики в ФРГ и Голландии. Gilbert Willfred. B. D. A. report features some observations on the heavy clay industries of Germany and Holland. «Claycraft», 1960, 33, № 11, 342—348 (англ.)

5K267. Влияние обработки силиконом и замачивания кирпича на водонепроницаемость кирпичной кладки. Ritchie T. Influence of silicone pretreatment and wetting of brick on moisture penetration of brick masonry. «Brick and Clay Rec.», 1960, 136, № 4, 84—87, 96—97 (англ.).—Устанавливается, что обработка поверхности кирпича р-ром силикона значительно снижает всасываемость кирпичом воды и сильно повышает водонепроницаемость кирпичной кладки. Стенки не имеют выпяток.

Я. Орловский

5K268. Попытки удаления мергеля из кирпичных глин путем измельчения в дезинтеграторе и просеивания. Kubiczek Kazimierz, Rybka Stanisław. Próby unieszkodliwiania marglu w glinach ceglarskich drogą rozdrabniania na dezyntegratorze i przesiewania. «Szklo i ceram.», 1960, 11, № 8, 240—243, 2—3 (обл.) (польск.; рез. русск., англ., франц.).—Результаты лабор. исследований по удалению мергеля из кирпичных глин путем измельчения в дезинтеграторе и последующего просеивания через сито определенной частоты. Указываются необходимые изменения в технологии произ-ва кирпича из глин, содержащих мергель.

Из резюме авторов

5K269. Применение новой печи для кальцинирования глины позволяет повысить качество облицовочного кирпича.—New calcining furnace upgrades face brick. «Ceram. Age», 1960, 76, № 3, 18—19 (англ.).—Исследования показали, что необходимо вводить 10—15% глины в виде шамота для получения качественного облицовочного кирпича из высокопластичной глины. Сконструирована спец. туннельная печь для кальцинирования глины при т-ре  $\sim 926^\circ$ . Глина проходит через печь на конвейере из металлич. сетки с покрытием из огнеупорного цемента, выходя из нее при т-ре  $\sim 200^\circ$ . Длина печи  $\sim 12$  м, производительность 6—8 т шамота в 1 час. Обжиг производится мазутом.

А. Говоров

5K270. Новая технология изготовления керамических труб. Петров В. В. «Стекло и керамика», 1960, № 10, 33—34.—На Рязанском керамич. з-де механизирована загрузка массы в вертикальные трубные прессы. Трудоемкая операция приготовления валюшки, ее загрузка в прессы заменены подачей свежеприготовленной массы в прессы из смесителей через обновляемые подаватели.

В. Ауто

5K271. Изготовление кафельных плиток типа «Кервит» из отечественных материалов. György István. «Kervit» csempegyártás hazai nyersanyagokból. «Építőanyag», 1960, 12, № 5, 189—197 (венг.; рез. русск., нем.).—Применение технологии отливки в прова-не кафельных плиток привело к осуществлению первого в керамич. пром-сти почти полностью автоматизированного процесса и позволило создать поточное произ-во. Рассмотрен вопрос уменьшения толщины плиток с целью снижения расхода материалов и транспортных расходов.

Из резюме автора

5K272. Керамические фильтры. Изготовление, свойства, применение. Albertz Dietrich. Der keramische Kilterstein. Ferstellung, Eigenschaften, Anwendung. «Silikattechnik», 1960, 11, № 7, 346—348 (нем.).

5K273. Реконструкция кольцевых печей для механизированной загрузки сырца и выгрузки изделий вилочным автопогрузчиком. Hanke Hans. Der Umbau von Ringöfen für den Gabelstaplerbetrieb. «Silikattechnik», 1960, 11, № 9, 428—430 (нем.).—Описаны 3 варианта реконструированных кольцевых печей (КП), отличающихся между собой кол-вом ходков (4, 6 и 8), обеспечивающих загрузку сырца и выгрузку пакетами кирпича нормального, 1,5; 2; 2,5; 3 и 3,5 размеров. Оптимальным из них, по мнению автора, является вариант КП, оснащенный 8 ходками по 2 с каждой стороны по длине и торцам КП. Рассмотрены вопросы реконструкции ходков и заделки их 2 дверьми: внутренней из глиноземистого цемента и наруж-

ной — на 2 слоя листового железа, изолированных стеклянкой ватой. Даны эскизы реконструированных КП; ходков, заданных дверьми; посадочного шаблона; вил для автопогрузчика. Д. Шапиро

**5K274.** Первые полуавтоматические помольно-смесительные бегуны для мокрой подготовки в динасовой промышленности. Kuhlman Manfred, Lausick Bad, Dietrich Rudolf. Der erste halbautomatische Mahl- und Mischkollergang für die Naßaufbereitung in der Silika-Industrie. «Silikattechnik», 1960, 11, № 9, 422—425 (нем.). — Описана конструкция полуавтоматич. помольно-смесительных бегунов (ПСБ), созданная в ФРГ. Преимущество конструкции заключается в том, что с прекращением смазки трущихся деталей выключается мотор, приводящий в действие подовую тарелку ПСБ. Работа ПСБ проверена в производственных условиях. ПСБ обеспечивают оптимальный гранулометрич. состав кварцита, оказывающего благотворное влияние на качество динасы при влажности динасовой массы 8—9% и скорости вращения подовой тарелки 48 об/мин. Приведены: технич. характеристика ПСБ типа FF/KM 18, инструкция по пуску и эксплуатации ПСБ и подробный анализ технологич. испытания ПСБ. Представлены фото общего вида ПСБ, пускового колеса, подачи массы, отверстия во вращающейся тарелке для выхода массы, транспортировки массы к подъемному ковшу и установки внутренних скребков. Д. Шапиро

**5K275.** Аэродинамические условия в камерных и туннельных сушилках. Rambaussek Leo. Die aerodynamischen Bedingungen in Kammer- und Kanaltrockenanlagen. «Silikattechnik», 1960, 11, № 9, 425—428 (нем.). — Приведены расчетные и эксперим. данные кол-ва воздуха, подсысываемого в сушила из помещения, расхода тепла и производительности в зависимости от конструкции камерных или туннельных сушил, работающих под разрежением, давлением или комбинировано. Дан метод регулировки подачи в сушила теплоносителя установкой клапана определенной конструкции. В результате анализа полученных данных рекомендуется при реконструкции и строительстве керамич. предприятий сооружать камерные сушила, работающие только под давлением независимо от того, используется ли в качестве теплоносителя воздух или дымовые газы. Строительство туннельных сушил, работающих под разрежением, допускается только в случаях использования в качестве теплоносителя дымовых газов. Представлены: чертеж клапана предложенной автором конструкции и график зависимости кол-ва подаваемого в сушило воздуха от угла раскрытия клапана. Д. Шапиро

**5K276.** О повышении производительности сушилок на кирпичных заводах путем использования вентиляционных кареток. Schlenker R. Ventilátorové vozíky zvyšují výkon sušáren v cihelnách. «Stavivo», 1960, 38, № 9, 314—315 (чешск.).

**5K277.** Использование газовых печей с температурным градиентом для синтеза слюды. Matsushita Toru, Sase Masao. «Kogyo kagaku daissin, Kogyo Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 8, 1300—1304, A 72 (японск.; рез. англ.). — Результаты использования стекловаренных газовых печей для выплавки слюды. Кристаллы слюды размером 4 × 3 см получают в 10—50-кг огнеупорных тиглях. После исследования различных температурных градиентов найдено, что лучшие результаты получаются при поддержании в верхней части печи высокой, а у пода — низкой т-ры. Из резюме авторов

**5K278.** Полуавтомат для аэрографной раскраски изделий и автоматический весовой дозатор для гипса. Лянда М. Н., Рубан М. Г. «Стекло и керамика», 1960, № 9, 41—43

**5K279.** Автоматическое управление и регулирование производственного процесса. Kühn Rolf. Den

Produktionsprozeß selbsttätig steuern und regeln. «Baustoffindustrie», 1960, 3, № 7, 135—137 (нем.). — Описаны две автоматич. линии КЕМА. Помимо ранее известных агрегатов, соединенных транспортными устройствами, линия включает универсальную резательную машину, автомат по укладке сыра на рамки и рамок на сушильные вагонетки, подаче вагонеток на электропередаточную тележку, заталкиванию вагонеток в туннельные сушилки, продвижение в туннелях, разгрузке высушенных изделий и подаче их садчику. Все эти процессы и регулирование режима сушки выполняются по заданной программе. Садка на печные вагонетки пока выполняется вручную. Разгрузка обожженных изделий с печных вагонеток осуществляется вилочным штабелером. Я. Орловский

**5K280.** Контрольные проволоочные сита. Масек Josef, Cerveny Zdenek. Kontrolní drátěná síta. «Sklár a keramik», 1960, 10, № 8, 220 (чешск.). — Для справочных целей приведена сопоставительная таблица номенклатур контрольных проволоочных сит СССР, Чехословакии, ФРГ, Франции, Голландии, США (стандарт ASTM и Тайлера), Англии. В таблицах приведены число отверстий на 1 погонный см, тоже на 1 см<sup>2</sup>, длина стороны ячейки (просвет сита) и толщина проволоки (в  $\mu$ ), а для американских и английских сит также обозначение в меш. С. Глебов

**5K281.** Труды бостонской конференции по использованию карбида кремния в качестве высокотемпературного полупроводника. O'Connor J. R., Smilten J., Eds. Silicon carbide, a high temperature semiconductor. Proc. Conf. Boston, Mass., Apr. 2nd—3rd, 1959. Oxford—London—New York—Paris, Pergamon Press, 1960, XX, 521 pp., ill., 90 sh. (англ.)

**5K282.** Изготовление твердых электросопротивлений. Мута Акинори. [Хитати сайсакудзё]. Японск. пат. 4923, 11.05.60. — Патентуются твердые электросопротивления, спрессованные из смеси порошков BN и графита или угля. Сопротивления обладают стабильными характеристиками. Термостойкость > 2000° в атмосфере газов, не содержащих кислород, и в вакууме. Пример. К 3 объемам. ч. BN добавляют 1 объем. ч. графита; смесь хорошо перемешивают и прессуют сопротивления под давл. 5000 кг/см<sup>2</sup>. М. Гусев

**5K283.** Метод изготовления чистейшего карбида кремния для полупроводников. Dawhl Walther, Wesch Ludwig. Verfahren zur Herstellung von reinstem Siliciumcarbid für Halbleiterzwecke. [Ges. für Strahlungstechnik m. b. H.]. Пат. ФРГ 1067009, 31.03.60. — Предложен метод получения чистейшего SiC для полупроводников, отличающийся тем, что исходными материалами являются возможно более чистые Si и сажа, которые помещают в автоклав в W- или Ta-таре и подвергают электр. нагреву при давл. 100—1000 атм до т-ры более высокой, чем т-ра образования SiC, в атмосфере смеси H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> или других углеводородов. Благодаря р-ции между Si и C, в зависимости от содержания H<sub>2</sub> в газовой смеси, могут быть получены кристаллы SiC с избытком или недостатком C. Газы, участвующие в р-ции, пропускаются через нагреваемый материал и рециркулируют в системе очистки и охлаждения. Можно также получать SiC для полупроводников из весьма чистого SiC, изготовляемого обычными способами, с последующей обработкой его в автоклаве описанным методом. Н. Згонин

**5K284.** Твердые керамические материалы. Gill Richard Malcolm. Improvements relating to hard ceramic materials. [The Carborundum Co. Ltd.]. Англ. пат. 899326, 29.06.60. — Предлагается получать твердые, прочные и плотные керамич. материалы путем горячего прессования при 1400—1700° смеси, состоящей из (в вес. %):  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами частиц < 10  $\mu$  40—95;

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с р... может об... таких ка... частиц <...  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в... при прое... 5K285... ниемой... терминала... csiszoló... előállítás... лученны... < 1% п... слоем то... атмосфер... 1650—168... стабилиз... производ... деием у... весу кор... сухой... до 60 м... рующего... см из т... из MgO.

**5K286.** микро... eines (G. m. b. H.) глина... известе... терминала... звука и... ного воз... ся скле... нит. в-в... получе... органич... в преде... отлучи... этом ле... на кера... sigilata... 5K287... изгот... clay pro... to Co.]. год фот... ключае... му из... в кол-в... шликер... ного т... вермик... мерноч... няют и... минкули... ходиму... обикита...

См. кремне... тепло... пром-с...

5K288... Chemi... № 14, 26 хм...



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  с размерами частиц  $< 10 \mu$  5—60. Часть  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может быть заменена на металлы или смесь металлов, таких как Cr, W, Mo, Fe, Mn, Co, Ni, с размерами частиц  $< 15 \mu$ , взятых в кол-ве 1—70 вес.%. Кол-во  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в такой смеси должно быть  $\geq 20\%$ . Давление при прессовании 70—315,5 кг/см<sup>2</sup>. Г. Герашенко

5K285. Способ получения окиси алюминия, применяемой в качестве шлифующего и полирующего материала. Loránd Géza, Péter József. Eljárás csiszoló- és fényezészerként használható alumíniumoxid előállítására. Венг. пат. 145654, 30.11.59.—Глинозем, полученный осаждением из водн. р-ров и содержащий  $< 1\%$  примесей с влажностью 0,5%, расстилается слоем толщиной 15 см в печи со слабой окислительной атмосферой и обжигается в течение 2,5 час. при  $t$ -ре 1650—1680°. При этом образуется  $\alpha$ -корунд, который стабилизируется быстрым охлаждением. Охлаждение производится быстрой выгрузкой из печи, или охлаждением до 1400° и выливанием в двойное кол-во по весу корунда воды с последующим отстаиванием и сушкой до 550°. Полученное в-во рассеивается, зерна до 60  $\mu$  применяются в качестве шлифующего и полирующего материала. Эффективность полирующей массы из такого корунда на 50—80% выше, чем массы из  $\text{MgO}$ , а расход ее примерно в 2 раза меньше.

Р. Ковач  
5K286. Способ получения глянцевитого глиняного шликера. Winter Adam. Verfahren zum Herstellen eines Glanztonschlickers. [Zieglerwerke Emil Bott G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1065316, 3.03.60.—Глянцевитый глиняный шликер под наименованием колл. глины известен с 1874 г. В природе образование этого материала происходит без участия щелочей, к-т, ультра-звука или электролиза: путем вылеживания, длительного воздействия дождей и выветриванием растворяется склеивающее тончайшие глиняные частицы органич. в-во. Исходя из этого предлагается новый способ получения глиняного шликера путем разрушения органич. связи нагреванием соответствующих глин в пределах 250—500° с последующим их помолом и отмучиванием. Тончайшие глиняные частицы при этом легко переходят в колл. р-р. При нанесении его на керамич. изделия можно получить эффект «terra sigillata». С. Туманов

5K287. Изделия строительной керамики и метод их изготовления. Robinson Gilbert C. Structural clay products and method of making the same. [Zonolite Co.]. Пат. США 2922719, 26.01.60.—Предлагаемый метод формирования изделий строительной керамики заключается в том, что к литейному шликеру, состоящему из глиняного материала (глина, каолин) и воды в кол-ве 25—100% от веса глиняного материала в шликере, добавляют 10—75% сухого тонкоизмельченного водопоглощающего компонента, напр. перлит, вермикулит. Шликер быстро перемешивают до равномерного распределения в смеси вермикулита и заполняют им гипсовые формы. В течение 10—30 мин. вермикулит поглощает влагу, изделие приобретает необходимую прочность. Изделие вынимают из формы и обжигают при 930—1150°. С. Туманов

См. также: Спектро-квантометрич. метод анализа кремнеалюминиевых огнеупоров 5Д133. Автоматизация тепло-технич. и технологич. процессов в керамич. пром-сти 5И137.

### Стекло

Редакторы С. И. Горелкина, С. И. Иофе,  
И. А. Михайлова

5K288. Химия стекла. Schulz H. Glas für die Chemie — Glaschemie. «Chem. Rundschau», 1960, 13, № 14, 362—364 (нем.)

5K289. Сурьмяные стекла, пропускающие ИК-лучи. Hedden W. A., King B. W. Antimonate glass for infraredtransmitting windows. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 7, 387—388 (англ.).—Авторами ранее (РЖХим, 1957, № 7, 23892) определена область стеклообразования составов в системе  $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , где  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ . В статье рассматриваются результаты исследования по разработке составов сурьмяного стекла для ИК-отражателей. Исследовано влияние состава, различных условий плавки (в фарфоровых тиглях или из огнеупорной глины и в Рт-тиглях, содержащих 10% Rh), на пропускаемость ИК-лучей, однородность, влагуустойчивость и выработочные свойства сурьмяного стекла. Разработан состав улучшенного сурьмяного стекла для ИК-отражателей (в вес. %):  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  63,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,  $\text{Na}_2\text{O}$  2,  $\text{K}_2\text{O}$  9,  $\text{PbO}$  6,  $\text{As}_2\text{O}_3$  3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2. Образцы стекол были приготовлены в форме сферич. сегмента с углом 120° и толщиной ~4,8 мм с внешним радиусом 76,2 мм. Сообщены условия формования отражателей. Готовые образцы не имели напряжений, что определено с помощью полярископа. И. Михайлова

5K290. Изменение физических свойств борфосфатных стекол путем добавки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaO}$ . Alexandre V., Estrada D. A., Sanchez Conde C. Modifications des propriétés physiques des verres aux Boro-Phosphates par l'addition de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{CaO}$ . «Silicates industr.», 1960, 25, № 4, 193—196 (франц.).—Показатели преломления непрерывно увеличиваются по мере замещения  $\text{Na}_2\text{O}$  окисью Ca; такой же результат, но в еще более резко выраженном виде, получается при введении  $\text{TiO}_2$  в состав стекла. Плотность стекла также повышается в этих двух случаях. При добавлении  $\text{TiO}_2$  диэлектрич. потери ( $\text{tg } \delta$ ) являются миним. при составах стекла, содержащих 3 моля  $\text{TiO}_2$ ; при замещении  $\text{Na}_2\text{O}$  окисью Ca  $\text{tg } \delta$  не обнаруживает изменений. Диэлектрич. постоянная ( $K$ ) повышается при добавлении  $\text{TiO}_2$  вплоть до содержания 4 молей; при более высоком содержании  $\text{TiO}_2$   $K$  имеет переменные значения. При замещении  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{CaO}$  наблюдаются неопределенные значения  $K$ . Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 1K251. С. Иофе

5K291. Влияние термообработки на электрофизические свойства некоторых бесщелочных силикатных стекол. Оделевский В. И., Веребейчик Н. М., Педько Л. М. В сб. «Физика диэлектриков». М., АН СССР, 1960, 170—181. Дискус., 215—219.—Изучено влияние термообработки на свойства бесщел. цирконий-содержащих стекол, относящихся к системе  $\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  с добавками  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ; электр. ( $\text{tg } \delta$  и уд. объемное сопротивление  $\rho_v$ ) и физич. (плотность и показатель преломления). Установлено, что термич. гистерезис в температурной зависимости  $\rho_v$  и  $\text{tg } \delta$ , проявляющийся резко в стеклах № 251 и 272, имеет характер противоположный характеру термич. гистерезиса, наблюдаемому в некоторых стеклах системы  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ : нагревание плохо отожженных образцов цирконийсодержащих стекол до  $t$ -ры низкотемпературного отжига ведет к резкому выявлению аномалий в температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\rho_v$  (закалочные аномалии второго рода). И. Михайлова

5K292. Правило Рао и упругие напряжения в неорганических стеклах. Пичугин Е. Ф., «Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 27, 105—117.—Приведены расчетные и эксперим. данные по зависимости от состава следующих физ.-мех. свойств и параметров бинарных натриево-силикатных и натриево-фосфатных стекол:  $E$  — модули Юнга;  $\sigma_p$  — упругого напряжения в стеклах, подвергавшихся глубокому охлаждению при постоянном давлении;  $\epsilon$  — коэф. пропорциональности в ф-ле  $\sigma = \epsilon E$ ;  $\sigma_y$  — напряжения, развивающегося внутри стекла с изменением  $t$ -ры при

неизменном объеме;  $R$  — молекулярной скорости звука, не зависящей от  $t$ -ры;  $B$  — «молекулярной сжимаемости». Правило Рао, примененное к неорганич. стеклам, имело следующий общий вид:  $a^2 V = R$ , где  $a$  — скорость распространения звука в твердом стекле. Установлено, что с уменьшением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в силикатных стеклах  $c_p$  непрерывно снижалось, а  $c_v$  претерпевало инверсию в точке, соответствующей на кривой «состав — свойства» трисиликату  $\text{Na}_2\text{O}$ . В этой же точке  $R$  имела экстремальное значение, а  $B$  также испытывала инверсию. Сделан вывод о том, что в трехмодульном стекле существуют определенные хим. соединения. По значениям  $c_p$ ,  $R$  и  $B$  бинарные силикатные стекла условно разделяются на две группы: 1) в-ва с относительно малым содержанием стеклообразователя, включающие стекла, представляющие собой определенные хим. соединения (моно-, ди- и трисиликат  $\text{Na}$ ); 2) в-ва с относительно большим содержанием стеклообразователя  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 3$ , вплоть до чистого  $\text{SiO}_2$ . Среди них нет определенных хим. соединений. Правило аддитивности дает лучшие результаты для силикатных стекол с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ . Точка перегиба на кривых «состав — свойства» является границей применимости правила аддитивности к указанным стеклам. А. Бережников

**5K293.** О хрупкости стекла — развитие теории разрушения стекла в США Fréchet V. D., Greene C. H. Über den Sprödebruch von Glas-Entwicklungsstand der Theorie des Glasbruches in den USA. «Freiberger Forschungsheft», 1960, В, № 50, 176—186 (нем.). Обзор работ исследователей США и Канады по вопросам прочности, хрупкости и «усталости» стекла (1954—1959 гг.). Библ. 15 назв. В. Мейтина

**5K294.** Прочность стеклянных стержней после травления кислотами. Proctor B. A. Strengths of acid-etched glass rods. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4736, 492—493 (англ.). Для исследования были взяты стержни из натриевого стекла состава (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  69,  $\text{Na}_2\text{O}$  16,  $\text{CaO}$  4,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,  $\text{MgO}$  3,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0, применявшийся для травления, содержал 15 вес. %  $\text{HF}$ , 15 вес. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 70%  $\text{H}_2\text{O}$ . Стержни (С) диам. 6—8 мм после травления испытывались на разрыв, затем по обычной ф-ле рассчитывалась прочность  $S$  на разрыв. Группы С, по 16—32 шт. подвергались травлению и определялась глубина удаления в-ва с поверхности. Дана зависимость изменения средней прочности  $S$  от глубины удаления в-ва с поверхности; показан интервал, в пределах которого находятся 95% всех полученных значений прочности и максим. значения прочности для каждой группы С. Проведено исследование по определению и сравнению прочности на разрыв для групп С, травленных в течение 40 мин. и не подвергавшихся травлению. Максим. прочность на разрыв, полученная для протравленных образцов, составляет 31 600—35 100  $\text{kg/cm}^2$  и близка к значениям прочности для тонкого стеклянного волокна.

И. Михайлова

**5K295.** Гидрофобизация щелочесиликатных сплавов растворами метилтрихлорсилана. Магжунет В.В., Пашенко А. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 4, 757—759. — Изучался процесс гидрофобизации щелочесиликатных сплавов  $p$ -рами метилтрихлорсилана (I). Для проведения эксперим. части изготовлены щелочесиликатные сплавы (10 составов) с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  3,27—32,75%. Хим. состав сплавов дан в таблице. Гидрофобизацию проводили в 7%-ном  $p$ -ре I в толзуле. Процесс пропитки проходил под вакуумом до полного выделения пузырьков воздуха и  $p$ -ра над пропитываемыми образцами, после чего пропитка продолжалась 1 час и затем образцы подвергались термообработке при 200° на протяжении 2 час. Замер краевых углов производился по методике Мекка. Установлено, что стекла системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  хорошо гидрофобизиру-

ются  $p$ -ром I. При увеличении кол-ва  $\text{Na}_2\text{O}$  в сплаве от 3,27 до 32,75% краевой угол смачивания на соответствующих образцах падает от 147 до 114°.

И. Михайлова

**5K296.** Некоторые явления, связанные с гидрофобностью силикатных стекол и адсорбцией кислорода. Anderson Scott, Kimpton D. D. Some phenomena related to the hydrophobicity of silicate glasses and adsorbed oxygen. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 9, 484—488 (англ.). — Приведены методика и результаты исследования причин гидрофобности (Г) некоторых видов силикатных стекол. Установлено, что Г свинцовосиликатных стекол состава (в вес. %):  $\text{PbO}$  90,  $\text{SiO}_2$  10 связана с адсорбцией  $\text{O}_2$  на поверхности стекла. Возможность адсорбции  $\text{O}_2$  объясняется тем, что в кристаллич. структуре подобного стекла преобладает форма октаэдра, имеющая активные центры, в которых и концентрируется  $\text{O}_2$ . Адсорбируемая молекулярная кислородная пленка связана со стеклом силами, намного превышающими силы Ван-дер-Ваальса, но меньшими, чем силы хим. связи. Такая связь  $\text{O}_2$  с поверхностью стекла названа авторами полухемосорбцией. Разрушение кислородной пленки происходит при нагревании указанного стекла только до  $t$ -р  $> 270^\circ$ . Гидрофильность боросиликатных стекол типа Рухе объясняется тем, что в кристаллич. решетке подобных стекол преобладает тригональная форма, которая не способствует адсорбции  $\text{O}_2$ . Г подобных стекол может быть достигнута путем нанесения на их поверхность покрытия из какого-либо целлюлозного материала. Степень Г других видов стекол также связана с наличием в их кристаллич. структуре определенного кол-ва октаэдров. Библ. 9 назв. И. Асгович

**5K297.** Влияние глазурирования и обжига на гидролитическую стойкость стекла. Augusta Jaroslav. Vliv lazurování a vypalování skla na změnu jeho hydrolytické odolnosti. «Sklář a keramik», 1960, 10, № 4, 109—110 (чешск.). — Исследовано влияние желтой (серебряной) глазури, окры и обжига на стойкость к гидролизу стекол трех типов, используемых для произ-ва украшений. Показано, что такая обработка стекла стабилизирует его поверхность; стабилизация стекол с различной гидролитич. стойкостью имеет некоторый предел, общий для различных типов стекол. Показан механизм повышения гидролитич. стойкости стекол под влиянием указанных факторов. Л. Седов

**5K298.** Измерение электропроводности стекла при повышенных температурах. Часть I. Ziembka Bolesław. Pomiar przewodności elektrycznej szkła w podwyższonych temperaturach. «Szkło i ceram.», 1960, 11, №5, 131—135 (польск.). — Описаны характер температурной зависимости электропроводности стекла и методика определения уд. электр. сопротивления стекла при повышенных  $t$ -рах с помощью лампового мегометра с интервалом измерений 0,2—2000  $\text{MOM}$ . Для измерения уд. сопротивления используют стеклянные плитки размером 20 × 20 мм, толщиной 5—8 мм или цилиндрич. образцы диам. 20 мм. Приведен пример обработки эксперим. результатов. Показано, что предложенная методика позволяет определять уд. сопротивление и электропроводность с удовлетворительной точностью ( $\sim 2\%$ ). Л. Седов

**5K299.** Влияние одновалентных положительных ионов на электрическую проводимость ванадиевых стекол. Munakata Motosuke, Iwamoto Masajiro. «Eigō kōkai shi, Yogyō kyōkai shi, J. Ceram. Assoc. Japan», 1960, 68, № 773, 125—129 (японск.; рез. англ.). — Исследована зависимость между уд. сопротивлением ( $\rho$ ) (при 40°) и содержанием  $V^{4+}$  стекол состава  $60 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot x \text{ RO} \cdot (40 - x) \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0 - 25$  мол. %), где  $\text{RO}$  представляют окислы одно- и двухвалентных металлов. Найдено, что конц-ия  $V^{4+}$  уменьшается с увеличением отношения  $\text{RO}/\text{P}_2\text{O}_5$  и что  $\rho$  оказывается миним. при  $V^{4+}/V$  (суммарное) = 10—20% для  $R$ . Электрич.

проводит  
валентно  
ности о  
зависим  
и катион  
5K300.  
цветоват  
Leste  
characte  
1960, 41  
№ 9, 29  
вания о  
мных дл  
скаемос  
волн бы  
DU). П  
стекла  
НК-част  
5K301  
свойств  
В. Л.  
ment on  
Soc.», 19  
с тремя  
натным  
отшлиф  
~2,5 м  
контро  
энергие  
после с  
<25°).  
боросил  
лячало  
Свинно  
результ  
чения и  
де и ра  
ль-каль  
чения;  
лась с  
тивлен  
стекле,  
силика  
ная (5  
образц  
в кори  
ставля  
нящих  
энергии  
5K302  
отвращ  
ческог  
lešné;  
«Jemná  
рез. ру  
никнов  
стых и  
верхно  
(пороп  
характ  
баэтра  
такого  
стекло  
ванием  
металл  
свет, в  
его да  
пята  
Cr, Mg  
среде  
же св  
Si=O=  
вания  
поверх

плаве от  
соответс-  
хайдлова  
гидрофоб-  
ислорода.  
e pheno-  
e glasses  
1960, 43,  
результ  
Г) неко-  
о, что Г  
: PbO 90,  
сти стек-  
м, что в  
обладает  
в кото-  
ономоле-  
клом си-  
Ваальса,  
связь O<sub>2</sub>  
олухе-  
пронско-  
о до т-р  
кол типа  
решетке  
орма, ко-  
ных сте-  
на их по-  
ного ма-  
ке связа-  
пределе-  
Аснович  
а гидро-  
oslav.  
lo hydro-  
10, № 4,  
лой (се-  
ть к гид-  
произ-ва  
а стекла  
стекло с  
который  
Показан  
и стекло  
Л. Седов  
екла при  
a Bole-  
w rod-  
1960, 11,  
темпера-  
ла и ме-  
ня стек-  
ого ме-  
о. Для из-  
еклянные  
и или  
имер об-  
предло-  
сопротив-  
ной точ-  
Л. Седов  
ительных  
евых сте-  
Ma a n.  
Assoc.,  
англ.).—  
влиянием  
состава  
где RO  
х метал-  
с увели-  
я миним.  
электрич.

проводимость таких стекол объясняется изменением валентности между V<sup>4+</sup> и V<sup>5+</sup>; на механизм проводимости оказывает также влияние ион R. Рассмотрена зависимость между миним. значением сопротивления и катодным полем прочности иона R. Л. Егорова 5К300. Спектральные кривые пропускания и цветовая характеристика зеленых тарных стекол. Lester W. R. Spectral transmission curves and color characteristics of green container glasses. «Glass Ind.», 1960, 41, № 4, 204—206, 232; «Glass Packer», 1960, 39, № 9, 29—32 (англ.).—Приведены результаты исследования оптич. свойств ряда зеленых стекол, применяемых для изготовления светозащитной тары. Пропускная способность световых лучей различных длин волны была измерена на спектрометре Бекмана (модель DU). Путем подбора красителя могут быть получены стекла с различными значениями абсорбции в УФ- и ИК-частях спектра. Библ. 4 назв. И. Аснович 5К301. Влияние электронной бомбардировки на свойства различных стекол. Mike T. M., Steierman B. L., Degering E. D. Effects of electron bombardment on properties of various glasses. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 8, 405—407 (англ.).—Опыты проводили с тремя стеклами промышленных составов: боросиликатным, натриево-кальциевым и свинцовым. Из стекол отшлифовывали диски diam. 3—5 мм и толщиной ~2,5 мм. Часть образцов была оставлена в качестве контрольных, а остальные облучены электронами с энергией 2 мэв. Образцы были испытаны через два года после облучения (они хранились в темноте при t-ре <25°). Сопротивление изгибу облученных образцов боросиликатного и натриево-кальциевого стекол не отличалось заметно от прочности контрольных образцов. Свинцовое стекло выявило при этом большой разброс результатов. Не было также обнаружено влияния облучения на хим. устойчивость стекол по отношению к воде и разб. к-там. Плотность боросиликатного и натриево-кальциевого стекол не изменялась в результате облучения; плотность свинцового стекла слегка уменьшалась с увеличением дозы облучения. Электрич. сопротивление, измеренное только на натриево-кальциевом стекле, не изменилось заметным образом. Только боросиликатное стекло дало увеличение теплоты растворения (593,0 кал/г вместо 564,0 кал/г для контрольных образцов). Наблюдалось слабое окрашивание стекла в коричневый цвет. Результаты исследования представляют интерес для обезвреживания продуктов, хранящихся в стеклянной таре, излучением высокой энергии. В. Карпенченко 5К302. Причина возникновения и методы предотвращения пятен на полированной поверхности оптического стекла. Min á f S. Příčiny vzniku skvrnitosti na leštěném optickém skle ve výrobě a ochrana proti němu. «Jemná mech. a opt.», 1960, 5, № 4, 107—111 (чешск.; реф. русск., нем., англ.).—Исследованы причины возникновения матовых серовато-коричневых и серебристых интерференционных пятен на полированной поверхности оптич. стекла. Микроструктурным анализом (порошковый метод) матового слоя обнаружено, что характер дебаграммы такого слоя соответствует дебаграммам полировочных порошков. Возникновение такого рода пятен связано с взаимодействием между стеклом, полировочным порошком и водой с образованием смешанного геля кремневой к-ты и гидроокиси металла. Интерференционные пятна, отражающие свет, возникают после полировки оптич. стекла в ходе его дальнейшей обработки. Установлено, что такие пятна образуются при контактировании порошков Fe, Cr, Mg и Zn с полированной поверхностью во влажной среде. Появление зон интерференции может быть также связано с локальным кислотным гидролизом связей Si—O—Me. Описаны способы предотвращения образования матовых и серебристых пятен на полированных поверхностях оптич. стекол. Л. Седов

5К303. Применение селитр в стекольной промышленности. Volf Miloš B. Použití ledků ve sklářském průmyslu. «Sklář a keramika», 1960, 10, № 4, 102—106 (чешск.).—Обзор свойств нитратов Na, K, Ba и аммония (коррозионные и тигроскопич. свойства, растворимость, степень гидратации, термич. диссоциация и т. д.). Показана роль селитр в качестве ускорителей плавки стекла, составной части смесей, применяемых для осветления стекломассы, а также в качестве активных окислителей. Библ. 35 назв. Л. Седов 5К304. Использование легкоплавкой глины в производстве стеклотары. Жунина Л. А., Михлюков Е. И., Кусонский Г. Г. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-та», 1960, вып. 82, 100—111.—Установлена возможность использования легкоплавкой глины месторождения «Мороськи» (Гродненская область) для произ-ва темного и полубелого тарного стекла. Приведены данные опытного синтеза стекол на основе указанных глин. И. Михайлова 5К305. Современные воззрения на процессы плавки оптического стекла электротермическими методами. Siciński Ryszard, Parowski Stefan. Aktualne poglądy na topienie szkła optycznego metodami elektrottermicznymi. «Szkło i ceram.», 1960, 11, № 4, 102—106 (польск.).—Обзор. Рассмотрены методы электротермич. плавки стекла (дуговой, индукционный, электродный, диэлектрич.; плавка в печах сопротивления). Для электротермич. плавки оптич. стекла наиболее пригодны печи сопротивления, требующие миним. (по сравнению с другими методами) первоначальных капиталовложений и наиболее экономичные в эксплуатации. Метод отличается также простотой конструкционного оформления. Библ. 13 назв. Л. Седов 5К306. Экономический эффект от изоляции бассейнов в ваннах стеклоплавильных печей. Kruszewski S. Insulate glass tanks to reduce costs. «Ceram. Ind.», 1960, 75, № 2, 54—56, 66, 69 (англ.).—Показана возможность экономии топлива и улучшения качества стекломассы в ваннах стеклоплавильных печах путем изоляции стен бассейна, выложенных из электроплавильных высокоглиноземистых огнеупоров. Приведено описание промышленных опытов, которые проводили на ванной печи, стены плавильного бассейна которой состояли из брусьев типа Корхарт-Стандарт со встроеной секцией из четырех огнеупорных брусьев ZAC, изолированных шамотными плитами, поверх которых укладывали высокотемпературные изоляционные панели. На уровне зеркала стекломассы брусья охлаждались путем воздушного обдувания. Для целей сравнения в противоположной стенке бассейна устанавливали секцию из двух неизолированных брусьев ZAC. Опытная печь проработала 27 месяцев с выработкой 84 364 т обесцвеченного тарного стекла. Обследование огнеупоров после остановки печи показало, что износ изолированных и неизолированных брусьев ZAC практически был одинаковым. Установлено, что стеновые брусья из огнеупора типа ZAC можно изолировать без сколько-нибудь заметного влияния изоляции на их износ. Теплоизоляция таких огнеупоров улучшает качество стекла, так как ослабевают пристенные конвекционные потоки, и улучшаются условия эксплуатации печи. Расчетная экономия топлива составляет 4,7%. Е. Глиндзич 5К307. Выбор основных огнеупоров для регенераторов ваннах стеклоплавильных печей. Соображения по докладу Т. С. Басби. Brunnsteiner Franz. Auswahl basischer Steine für die Regeneratoren von Glasschmelzwannen. Stellungnahme und Gedanken zum Vortrag von T. S. Busby. «Glastechn. Ber.», 1960, 33, № 5, 165—168. Diskuss., 180—182 (нем.; реф. англ., франц.).—На V международном конгрессе по стеклу, состоявшемся в Мюнхене, Т. С. Басби был сделан доклад о выборе основных огнеупоров (ОО) для регенераторов ваннах печей, в котором автор касался ОО на



базе магнезита из морской воды. Автор настоящей статьи оценивает правильность выводов Басби с точки зрения практика-стеклоплавильщика и ученого-керамика, знающего свойства ОО, изготовленных на базе природных магнезитов. Рассмотрены преимущества ОО перед шамотными и возможности их рационального использования.

**5К308.** Отжиг стекла непрерывного проката. Кочинко В. П. Відпал скла безперервного прокату. «Доповіді АН УРСР», 1960, № 3, 353—357 (укр.; рез. русск., англ.).—Приведена ф-ла для расчета высокотемпературного отжига, в которой коэф. температуропроводности ( $K$ ) и коэф. термического расширения ( $\alpha$ ) необходимо принимать при верхней т-ре отжига ( $T_g$ ). Доказывается необходимость контроля перепадов т-ры по ширине отжигаемой ленты стекла наряду с существующим контролем т-р по длине печи отжига.

Из резюме автора  
**5К309.** Окись церия для полировки стекла. Dupont L. K. Cerium oxide for glass polishing. «Glass Ind.», 1960, 41, № 7, 387—391, 412—414 (англ.).—Полирующая способность цериевых полировальных порошков (ЦПП) зависит от состава исходного материала, условий их осаждения, обжига и дальнейшей обработки (помола и классификации). Методы контроля полировальных порошков включают в себя определение начальной скорости полировки, длительности сохранения их рабочих качеств, способности наносить царапины на полируемом стекле и распределения частиц по размерам. Приведены данные о влиянии т-ры и длительности обжига на полирующую способность ЦПП с различным содержанием  $\text{CeO}_2$ . Указывается, что наиболее важным изменением при обжиге ЦПП является увеличение размеров кристаллитов  $\text{CeO}_2$ , которые в работе определялись рентгеновским методом. Наиболее высокой полирующей способностью обладают ЦПП, обожженные при т-ре 900—1100°, что соответствует величине кристаллитов  $\text{CeO}_2$  порядка 200—500 Å. С увеличением содержания  $\text{CeO}_2$  полирующая способность ЦПП возрастает, однако, в зависимости от состава исходных материалов и метода осаждения, она может значительно меняться, в особенности для ЦПП с низким содержанием  $\text{CeO}_2$ , что связано с изменениями в структуре кристаллов  $\text{CeO}_2$ , вызванных действием других редокземельных окислов. Объяснения наблюдаемых фактов автором даны в соответствии с точкой зрения А. Каллера (РЖХим, 1957, № 10, 35 142), отводящего существенную роль хим. взаимодействию частиц полировального порошка со стеклом и полировальным в процессе полировки. Хим. активность полировальных частиц, обуславливающая их полирующую способность, определяется степенью дефектности их кристаллич. структуры.

**5К310.** Газы в стекле. Okamura Tsuneo. «Kagaku to kōgō, Chem. and Chem. Ind.», 1960, 13, № 6, 593—601 (японск.).—Обзор. Библ. 66 назв.

**5К311.** Эсколант в расплавах стекол. Trojer Felix. Eskolant in Glassschmelzen. «Mikroskopie», 1960, 15, № 1—2, 12—14 (нем.; рез. англ.).—Если в шихту оконного стекла или его расплав попадает хромит, напр. из огнеупорной футеровки, то он разлагается и заменяется образовавшимися кристаллами «эсколанта»  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , возникновение которого объясняется ничтожной растворимостью кристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в кислых Ca-Na-силикатах; при турбулентном движении стекломассы в ванне зерна хромита растворяются полностью. Приведены 3 микроснимка «эсколанта» в проходящем свете из расплава оконного стекла.

**5К312.** Некоторые технические данные о прессованных стеклах. Desrivieres J. Escher. Quelques données techniques sur les verres imprimés. «Vetro e silice», 1960, 4, № 20, 15—19, 3, 4 (франц.; рез. нем., англ., итал.).—Изложены некоторые данные о спосо-

бах произ-ва (отливке и прессовке-прокатке) и свойствах прессованного рифленого стекла (ПРС). На французских з-дах, путем применения соответствующих штампов, получают прессованные «орнаментированные» стекла, пропускающие до 80% падающего на них прямого света, но ориентирующих освещение проходящими лучами по определенным законам. Распределение проходящего света зависит от характеристики и размеров рисунка на прессованном стекле во время его прокатки. Такие стекла носят название «изолокс» и широко используются в осветительной технике.

**5К313.** Составы стекол для производства стеклянного волокна. Wright Francis M. Fiber glass composition. «Glass Ind.», 1960, 41, № 6, 336—337 (англ.).—Приведены типовые составы стекол [малошл. кальциево-алюмо-боросиликатное, натриево-кальциево-боросиликатное, натриево-кальциево-натриево-боросиликатное (безкальциевое), многосиликатное силикатное], применяемые для произ-ва стекловолокна, грубого и тонкого штапельного волокна, текстильного волокна и др. Сырьевыми материалами для произ-ва стекловолокна являются кремнезем, глина, бура (или борная к-та), мел (или доломит), сода, рутил и др. В отличие от обычного стекловарения, при произ-ве стекловолокна сырьевые материалы подвергаются более тонкому измельчению.

**5К314.** Применение стеклянного волокна в аэрокосмической промышленности США. Morgan John A., McDuff Leon E. Fiber glass in the space age. «Glass Ind.», 1960, 41, № 6, 338—340, 367—368 (англ.).—Обзор.

**5К315.** Светотехническая характеристика и классификация строительных материалов (и стекол). Kroschmann Jürgen. Über die lichttechnische Kennzeichnung und Klassifikation von Baustoffen. (Auszug aus Diss.). «Glastechn. Ber.», 1960, 33, № 1, 20—24 (нем.; рез. англ., франц.).—Предложена классификация строительных материалов по их светотехнич. свойствам, в основу которой положены светотехнич. константы: пропускание, отражение и рассеяние света. Приведены функциональные зависимости указанных величин, проверенные экспериментально. Для исчерпывающей характеристики материалов рекомендуется определение трех групп показателей из пяти, приводимых в статье, каждая из которых состоит из двух или трех светотехнич. констант.

**5К316.** Повышение качества стекла на Шанхайском стекольном заводе «Яохуа». Чжан Хоу-юань. «Цзяньчжу цайляо гуньто, Jianzhu cailiao gongye», 1960, № 12, 25, 26—27 (кит.).

**5К317.** Влияние самотемнеющих титановых глазури на керамические краски. O'Brien N. H., Ray E. H. Effect of self-opacified titania glazes on ceramic stains. «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1960, 39, № 6, 307—309 (англ.).—Исследовано влияние содержания  $\text{TiO}_2$  других добавок, т-ры и времени обжига на устойчивость и цвет керамич. красок. Содержание  $\text{TiO}_2$  колебалось в пределах 3—12%. Фритту просеивали через сито 20 меш, смешивали с добавками, плавляли в газовой печи в тиглях из огнеупорной глины и закачивали в воду. Т-ра плавления фритты 1450°; плавление фритты проводили до полного осветления расплава. Фритту измельчали в фарфоровой мельнице, в которую загружали (в вес. ч.): фритты 97, глины 3, краски 2—4 воды 50. Полученный шликер пропускали через сито 200 меш и разбрызгивали на неглазурованные фарфоровые пластины слоем толщиной 0,38 мм. Пластины обжигали в газовой муфельной печи с подъемом в максим. т-ры 13 и 4 час. и выдержкой соответственно по 1 час. Обжиг проводили при 1140 и 1180°. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в фритте приводит к заметному увеличению цветовой неустойчивости и ухудшению поверхности глазури, однако непрозрачность увеличи-

вается.  
ванию  
зеленых  
по-вага  
вая (ш  
(голуб  
цветов  
удуща  
обжиге  
5К318  
востан  
Tilveje  
henblik  
nioren»  
5К319  
лирова  
мопоху  
reins D  
Для бо  
дефект  
0,5—1%  
можно  
нием и  
границ  
щего д  
5К320  
Предва  
анодны  
си, Yof  
68, №  
окисле  
тельно  
жители  
щает о  
жита б  
500 ± 1  
1960, №  
5К321  
эмалей  
J. H. A.  
enamels  
№ 4, 10  
тация  
ганных  
5К322  
образов  
man n  
min. I  
Fischsch  
wesens  
жащие  
шную»  
да (П  
стали  
0,04—3  
прерыв  
РЧ с у  
быстро  
жании  
объясн  
содерж  
ПВ, а  
водит  
сталью  
Обжиг  
ускор  
при 85  
в стру  
низкот  
5К323  
ны Si  
Ogu  
гидро  
1950, 1

и свой-  
(PC). На  
ветствую-  
ментиро-  
ющего на  
свечение  
нам. Рас-  
парактери-  
стике по  
название  
ительной  
С. Глебов  
стекляни-  
class com-  
(англ.).—  
ел. каль-  
цево-бо-  
о-борси-  
силкат-  
на, гру-  
ного во-  
произ-ва  
ура (или  
ил и др.  
прона-ве  
ются бо-  
ихайлова  
в авиа-  
John A.  
ge. «Glass  
—Обзор.  
ихайлова  
и кле-  
стекол).  
technische  
en. (Aus-  
1, 20—24  
сифика-  
технич.  
ние све-  
указав-  
ю. Для  
рекомен-  
из пяти,  
стоит в  
Глиндат  
Шанхай-  
Хоу-  
iliao gon-  
ых глазу-  
Н., Ray  
cegarit  
6, 307—  
ния  $TiO_2$   
устойчи-  
 $IO_2$  коле-  
ли чере-  
и в газо-  
каливаш-  
ние фрит-  
за. Фрит-  
порую аз-  
ски 2—4  
рез сит-  
е фарф-  
ластич-  
мом д  
твенств-  
Увелич-  
аметному  
ушенин  
увелич-

вается. Добавление хромовых красок ведет к образованию оранжевых оттенков, но не ярко розовых или зеленых. Хорошую окраску глазури создает оловяно-во-ванадиевая (желтая) краска, циркониево-ванадиевая (желтая) и циркониево-кремнеземисто-ванадиевая (голубая). Быстрый обжиг способствует наилучшей цветовой стабильности. Добавки  $Li_2CO_3$  и  $Co(OH)_2$  улучшают стабильность окраски даже при длительном обжиге.

**5K318.** Получение окиси углерода в печах с целью восстановления  $Si$ -содержащих глазури. Berg P. W. Tilvebringelse af kulmonoxid i en ovnatmosfære med henblik på reduktion af en kobberholdig glasur. «Ingeniøren», 1960, 69, № 16, 487—489 (датск.).

**5K319.** Окись сурьмы предотвращает дефекты эмалирования, вызываемые водородом. Wegner E. Antipoxhyd hilft Wasserstoff-Fehler verhüten. «Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute», 1960, 8, № 8, 61 (нем.).—Для борьбы с «рыбьей чешуей», выколками и др. дефектами в грунтовую эмаль при помеле вводили 0,5—4%  $Sb_2O_3$ . Кол-во дефектов резко снизилось, что можно объяснить увеличением сцепления, расширением интервала обжига грунта или образованием на границе сталь-эмаль слоя металла.  $Sb$ , препятствующего диффузии водорода в металл. М. Серебрякова

**5K320.** Исследование эмалирования алюминия. III. Предварительная обработка поверхности алюминия анодным окислением. Yamada Toshio. «Egē kōkai-shi, Yogyō kyōkai shi, J. Ceram. Assoc. Japan», 1960, 68, № 774, 163—168 (японск.; рез. англ.).—Анодное окисление алюминия перед эмалированием значительно улучшает сцепление эмали с металлом, положительно влияет на цвет и блеск эмали, предотвращает образование пузырьков. Оптимальной т-рой обжига боросиликатных и свинцовых эмалей является  $500 \pm 10^\circ$ , время обжига 30 сек. Часть II см. РЖХим, 1960, № 13, 53581.

**5K321.** Библиография по электрическим свойствам эмалей и керамических покрытий. Части I, II. Terry J. H. A bibliography on electrical properties of porcelain enamels and ceramic coatings. «Ceram. Ind.», 1960, 74, № 4, 100—103, 75, № 1, 44—45 (англ.).—Краткие аннотации статей по электрич. свойствам стекла, напечатанных в различных журналах.

**5K322.** Влияние содержания в стали кремния на образование порока эмали «рыбья чешуя». Erdmann-Jesnitz Friedrich, Petzold Armin. Einfluß des Siliziumgehaltes des Stahles auf die Fischschuppenbildung von Emails. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1960, 31, № 8, 479—484 (нем.).—Стали, содержащие  $Si$ , при эмалировании часто дают «рыбью чешую» (РЧ). Исследована проникаемость для водорода (ПВ) и склонность к образованию РЧ на образцах стали толщиной 1 мм, содержащих 0,02—0,03%  $C$  и 0,04—3,53%  $Si$ . С увеличением содержания  $Si$  ПВ непрерывно падает и при 3,53%  $Si$  близка к 0. Кол-во РЧ с увеличением содержания  $Si$  от 0,04 до 0,1—0,2% быстро растет, а затем вновь уменьшается. При содержании  $Si$  2,5—3,5% РЧ совсем не появляется. Это объяснено двойственным влиянием  $Si$ . При невысоком содержании  $Si$  преобладающую роль играет снижение ПВ, а дальнейшее увеличение кол-ва  $Si$  в стали приводит к уменьшению общего кол-ва поглощаемого сталью водорода, и, следовательно, к уменьшению РЧ. Обжиг эмалей при  $920^\circ$  ведет к увеличению кол-ва и ускорению появления РЧ по сравнению с обжигом при  $850^\circ$ . При более высоких т-рах преобладает  $\gamma$ -Fe, в структуре которого водород более растворим, чем в низкотемпературном  $\alpha$ -Fe.

**5K323.** Изучение керамических покрытий системы  $SiO_2$ — $BaO$ — $TiO_2$ — $Cr_2O_3$ . Tanigawa Hideo, Ogura Toru, Tanaka Hirokichi. «Osaka kōgō gijyūgaku siseigō kōkai, Bull. Osaka Industr. Res. Inst.», 1959, 10, № 4, 271—277 (японск.; рез. англ.).—Проведено

исследование огнеупорного покрытия системы  $SiO_2$ — $BaO$ — $TiO_2$ — $Cr_2O_3$  не требующего введения мельничных добавок, характеризующегося выделением из фритты при обжиге огнеупорных кристаллов, имеющего низкую т-ру обжига и хорошо защищающего металл от окисления.

**5K324.** Теплозащитные и антикоррозионные керамические покрытия. Plankenhorn W. J. Ceramic coatings fight heat and corrosion. «Internat. Enamelist», 1960, 10, № 1, 4—5, 27, 30 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 13, 53585.

**5K325.** Керамические покрытия. Takei Takeshi, Nagasaka Hideo. «Kōgō kagaku dōzasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 7, 1100—1104 (японск.).—Обзор. Библ. 28 назв.

**5K326.** Керамические покрытия для высоких температур. Bradstreet S. W., Jr. Ceramic coatings for high temperature service. «Corrosion», 1960, 16, № 7, 81—83 (англ.).—Рассмотрены условия существования надежных, прочно связанных с металлом покрытий. Приведены сведения относительно механизма формирования защитных оксидных пленок на поверхности Fe и их стабилизация. Указаны условия образования прочной металлич. пленки оксида церия на внутренней поверхности камер внутреннего сгорания дизельных машин. Библ. 11 назв.

**5K327.** Способ и устройство для тепловой гомогенизации стекломассы. Fitz Herbert Způsob a zařízení k tepelné homogenisaci skloviny. Чехосл. 90021, 15.05.59.—Способ и устройство, заключающееся в том, что воздушное пространство ванны герметически разделяется на две зоны (плавильную и рабочую) перегородкой, погружаемой в стекломассу. В рабочей зоне поддерживают атмосферное или повышенное давление, подавая холодный или подогретый воздух. Устройство гидравлич. затвора препятствует проникновению газов, содержащих окислы S, из плавильного пространства в рабочее, что улучшает качество стекла.

**5K328.** Усовершенствование в производстве стекла. — Perfectionnement à la fabrication du verre. [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1211068, 14.03.60.—Усовершенствование заключается в предварительной плавке стекольной фритты (на основе силиката Na и Ca), содержащей меньшее кол-во  $SiO_2$ , чем стекло, подлежащее выработке. Состав стекольной фритты, названной «концентрат 213» (K-213), соответствует мол. ф-ле  $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ , которой отвечает следующий хим. состав (в вес. %): шихты в виде песка, известняка и соды (или сульфата) добавляются в расплавленный K-213 в таких соотношениях, чтобы в результате плавки получить стекло требуемого состава. Данное усовершенствование способствует ускорению процесса плавки стекла и повышению производительности стекловаренных печей. Приведены сравнительные результаты опытов плавки стекла одного и того же состава с применением K-213 и обычным способом (без K-213).

**5K329.** Способ производства витражного стекла прокатной под давлением из термически кондиционированной стекломассы. — Procédé de fabrication de verre à vitres par laminage sous pression d'un verre conditionné en température. [Louis Boudin]. Франц. пат. 1216964, 29.04.60.—Термическое кондиционирование стекла осуществляется таким образом, что в момент прокатки т-ра внутреннего слоя ниже, чем т-ра 2 поверхностных слоев. Расплавленная стекломасса автоматически и непрерывно стекает в канал (обычно вертикальный), предназначенный обеспечатывать стекло

необходимое давление перед прокаткой. Стенки канала изолированы для предотвращения кристаллизации стекла при его истечении. Из нижней части канала жидкое стекло поступает в питатель (П), проходя между двумя охлаждающими полыми огнеупорными брусками (с циркулирующей охлаждающей жидкостью). 2 наружных слоя стекла проходят через более горячие места П. Затем все 3 слоя стекла (внутренний — охлажденный и 2 наружные — разогретые) при выходе из П свариваются и образуют перед прокаткой 1 слой. При прохождении этого листа между валами происходит лишь слабый контакт с последними для сохранения огненно-полированной поверхности. По выходе из прокатного устройства лист стекла подается в отжигательную печь, где производится также обрезка края.

**Ф. Шафит**  
**5К330. Остекление с переменной светопропускаемостью.** — *Vitrages à transmission variable.* [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1218574, 11.05.60. — Предлагаются способ и материал для остекления при помощи термочувствительного в-ва, реагирующего на изменение цвета или прозрачности под термич. воздействием в любых условиях солнечного излучения, а также при любых световых и температурных внешних условиях. Изобретением предусмотрены различные варианты в зависимости от условий освещения и требуемой степени прозрачности.

**Ф. Шафит**  
**5К331. Туннельная печь для отжига стеклянных изделий.** — *Four tunnel pour la recuisson d'objets en verre.* [Soc. An.: «Travaux et Metallurgie»]. Бельг. пат. 564041, 17.06.60. — Предложена туннельная печь (ТП), отличающаяся тем, что отжиг изделий производится на бесконечном движущемся стальном транспортере; перфорированная лента последнего опирается на стальные проволочки, лежащие, в свою очередь, на роликах, катящихся по угольникам до выхода из печи, где лента переходит в нижнюю ветвь. Печь делится на 3 зоны, из которых две — с отоплением. Каждая зона разделена на несколько частей. В первой зоне на стенках установлены электронагреватели, а на плоском своде — циркуляционные вентиляторы, обеспечивающие циркуляцию нагретого воздуха и равномерный нагрев отжигаемых изделий путем конвекции от горячего воздуха. Под движущейся лентой в первой зоне расположен продольный канал, в который нагнетается холодный воздух отдельным вентилятором. При проходе по каналу с тонкими металл. стенками воздух нагревается и поступает во вторую зону ТП через распределительные воронки с пиберами, управляемые вручную снаружи. Для более равномерного охлаждения изделий во второй зоне ТП свод неплотно сидит на продольных стенах; между сводом и стенами имеется зазор, ширина которого может регулироваться с помощью опорных установочных болтов. Через зазор часть нагретого воздуха может отводиться, чем обеспечивается равномерное охлаждение отжигаемых изделий. Третья зона ТП свода не имеет. Подача сюда остывшего воздуха производится по тому же нижнему каналу через распределительные воронки с дефлекторами.

**С. Глебов**  
**5К332. Процесс и устройство для получения электропроводящего слоя на поверхности стеклянных изделий или на керамических материалах.** *Brichard E., Plumet E., Meunier G., Deliere E. Procédé et appareil pour obtenir des couches électroconductrices à la surface d'objets en verre ou en matières céramiques.* [Soc. Union des Verrières Mécaniques Belges Soc. An.]. Бельг. пат. 560882, 6.05.60. — Для нанесения электропроводящего прозрачного слоя любой толщины, выдерживающего высокие т-ры, поверхность, нагретую до 450–600°, обрабатывают активной смесью (АС), состоящей, в основном, из  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$ , с добавкой ускорите-

лей р-ции, типа фторидов  $\text{Sb}$  или  $\text{Te}$ , или окислов этих элементов в присутствии соответствующего кол-ва  $\text{NH}_4\text{F}$ ; кол-во ускорителей должно составлять 0,1–10 вес. ч. на 100 вес. ч.  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$ . В сферу действия АС вводят также  $\text{O}_2$ , необходимый для создания на стекле слоя электропроводящего окисла. АС должна действовать на поверхность стекла в сухом состоянии или в виде безводн. паров. Поэтому подача АС производится через посредство тока осушенных инертных газов, напр. сухого воздуха,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$  и др. Подача компонентов АС производится в определенных соотношениях при помощи инерционных питателей, приводимых в движение электромоторами через редукторы с регулируемой скоростью. При подаче АС в виде паров, компоненты последней улетают током инертных газов из испарителя с подогревом, обеспечивающим переход в-в в газовую фазу. Подача газа, насыщенного АС, регулируется соответствующими кранами и осуществляется через рамы из труб с солами, расположенными на расстоянии 3 см от поверхности стекла или керамики. Стекло движется со скоростью 7–10 см/сек, расход  $\text{N}_2$  составляет  $\sim 3 \text{ м}^3/\text{час}$ , расход АС  $\sim 1000 \text{ г}/\text{час}$ ,  $\text{O}_2 \sim 2 \text{ м}^3/\text{час}$ . Подробно описаны схемы нанесения электропроводящего слоя при подаче АС в порошке или в парообразном состоянии. **С. Глебов**

**5К333. Способ нанесения слоя металлического окисла на твердые тела.** *Brugger Hugo. Verfahren zur Herstellung einer Schicht eines Metalloxydes auf einem festen Körper.* [Kern & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 343075, 30.01.60. — Предложенный способ нанесения слоя окислов металлов (ОМ) на твердые тела путем испарения ОМ в высоком вакууме заключается в том, что наносимый ОМ испаряется из смеси его с соединением более высокой степени окисления, а также в том, что соединения, добавляемые в эту смесь, характеризуются более низкой упругостью пара, чем подлежащий нанесению ОМ. Таким способом можно нанести ОМ высших степеней окисления, характеризующиеся незначительным светопоглощением. Примерные пары компонентов таких смесей, в которых первые ОМ подлежат нанесению, а вторые являются добавочными:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{SrSO}_4$ . От способа катодного распыления патентуемый способ отличается более широким кругом доступных для испарения ОМ. **Л. Ляфшиц**

**5К334. Способ получения керамики и изделий из нее на основе стекла.** *Stokey Stanley D. Method of making ceramics and product therefor.* [Corning Glass Works]. Пат. США 2920971, 12.01.60. — Предложен способ получения керамики путем кристаллизации стекла, позволяющий контролировать процесс образования зародышей кристаллизации и кристаллизацию по всему объему. В состав стекол входят  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и один из окислов металлов:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ . Названные четыре компонента составляют 90–95%, из которых 2–20% приходится на  $\text{TiO}_2$ . Способ заключается в спец. высокотемпературной обработке стекол: изделия выдерживаются в области между максим. т-рой образования зародышей и т-рой отжига стекла, в течение времени от 1 мин. до 100 час. Затем т-ра увеличивается до уровня, при которой стеклообразующие составные части кристаллизуются, но ниже т-ры, при которой преобладающая кристаллич. фаза будет растворяться. Изделие выдерживается при этой т-ре некоторое время, пока не образуется, по крайней мере, 50% кристаллич. фазы. Кристаллич. продукт, получающийся из составов стекол, содержащих  $\text{Li}_2\text{O}$ , содержит  $\beta$ -сподумен ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), имеющий коэф. термич. расширения, практически равный нулю. Стекла, содержащие  $\text{BeO}$ , образуют продукты, содержащие берилл ( $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Изделия, полученные на его основе, имеют низкий коэф. термич. расширения, высокую т-ру деформации, высокую механич. проч-

ность и т. кол-ва м-кий а-же име-того, обл-дены со-ботки.

**5К335. непрерывн. Найдут-дожен стрывного отличаю-домассы шариков разделяющ-общающ-родках, друга.**

**5К336. ментов в ном.—Pr-ments e Construc-пат. 118-использу-которое ность в-повлени-электро-5–10 м-до т-ры-никает**

**5К337. Labin [L-O-F-Для об-хм. ст-маги пр-стекляни-± 0,45-товлени-дуть см-лирими-содерж-р-рами-содержи-**

**5К338. ки раз-Brich-réglage-contin-Сoc. An-соб бы-которые-вытяжи-для вы-ются л-листа н-нескол-заданн-стабиль-через-ствие с-помо-равлял-передв-ному у-опреде-ленты-матич-отрезк-ловки.**



лов этих  
о кол-ва  
то 0,1—  
еру дей-  
создания  
должна  
остатки  
С прона-  
инертных  
пр. Под-  
тых соот-  
приводи-  
кторы с  
де паров,  
тных га-  
щих пе-  
щенного  
и осу-  
располо-  
и стекла  
тью 7—  
исход АС  
ы схемы  
че АС в  
Глебов  
ического  
verfahren  
ydes auf  
ейц, пат.  
ния слоя  
ем испа-  
том, что  
соедине-  
е в том,  
характе-  
и подде-  
кно на-  
теризую-  
имерные  
первые  
добавоч-  
SiO<sub>2</sub>—  
пыления  
им кру-  
Лифшиц  
цели из  
Method  
ng Glass  
en спо-  
ни стек-  
образова-  
ацию по  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
O, MgO,  
NiO. На-  
95%, из  
заклю-  
тке сте-  
максим.  
стекла,  
тем т-ра  
образую-  
е т-ры,  
а будет  
той т-ре  
и мере,  
полу-  
содер-  
й коэф.  
ю. Стек-  
рающие  
ные на  
ижения,  
и. проч-

ность и твердость. Составы, содержащие значительные кол-ва MgO, образуют кристаллич. продукт, содержащий  $\alpha$ -кордиерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), который также имеет низкий коэф. термич. расширения и, кроме того, обладает низкой диэлектрич. постоянной. Приведены составы стекол и режимы их тепловой обработки. Л. Егорова

**5K335. Стеклоплавильный сосуд для выработки непрерывного стеклянного волокна.** Черняк М. Г., Найдус Г. Г. Авт. св. СССР 131465, 10.09.60.—Предложен стеклоплавильный сосуд для выработки непрерывного стеклянного волокна фильерным способом, отличающийся тем, что с целью гомогенизации стекломассы путем удлинения ее пути от места загрузки шариков до фильер, сосуд снабжен перегородками, разделяющими его внутреннюю часть на камеры, сообщающиеся между собой через отверстия в перегородках, расположенные смещенно относительно друг друга. И. Михайлова

**5K336. Способ производства плит или других элементов из свинца, армированного минеральным волокном.**—Procédé de fabrication de plaques et d'autres éléments en plomb armés de fibres minérales. [Soc. de Constructions Mécaniques de Stains (Soc. An.).] Франц. пат. 1181142, 11.06.59.—В качестве минер. волокна используется стекловолокно в виде нитей, ткани и т. д., которое металлизировано путем нанесения на поверхность волокна слоя металла толщиной 1—5  $\mu$  восстановлением р-ров солей Ag, Cu, Ni и т. д. Повторное электролитич. покрытие дает слой металла толщиной 5—10  $\mu$ . Металлизированное стекловолокно нагревают до т-ры 260—300° и прессуют. При этом свинец проникает в поры между волокнами. И. Денисова

**5K337. Способ производства стеклянной бумаги.** Labino Dominick. Method for making glass paper. [L-O-F Glass Fibres Co.] Пат. США 2919221, 29.12.59.—Для обеспечения достаточной прочности на разрыв, хим. стойкости и диэлектрич. свойств стеклянной бумаги предложено использовать для произ-ва последней стеклянные волокна однородные по диаметру ( $1 \pm 0,45 \mu$ ) и по длине (3,2—40 мм). В процессе изготовления стеклянной бумаги целесообразно производить смачивание волокон подкисленной водой с регулируемым pH. При смачивании волокон с высоким содержанием щелочи рекомендуется пользоваться р-рами HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с pH 6, а при незначительном содержании щел.—р-рами с pH 2,0—2,5. М. Артамонова

**5K338. Процесс и устройство для точной установки резки на листы непрерывной стеклянной ленты.** Brichard E., Marchand J. Procédé et dispositif de réglage du débitage, en tronçons, d'un ruban de verre continu. [Soc.: Union des Verreries Mécaniques Belges, Soc. An.] Бельг. пат. 562702, 3.06.60.—Предложен способ быстрой и точной установки размера листов, на которые разрезается бесконечная стеклянная лента, вытягиваемая на непрерывной машине, и устройство для выполнения резки. Размеры листов определяются контактом отрезанной кромки предыдущего листа с переставляемым по желанию упором или несколькими упорами. Упоры устанавливаются на заданных расстояниях при помощи спец. точного масштабного механизма на станине машины для резки, и, через посредство электрич. контактов, приводят в действие отрезную головку. Отрезной механизм действует с помощью механич., электрич., электро-механич., гидравлич., пневматич. или смешанных передач. Головка передвигается по неподвижному рельсу, расположенному под углом к движущейся ленте; угол наклона определяется относительными скоростями стеклянной ленты и отрезной головки. Устройство действует автоматически и обеспечивает точно перпендикулярную отрезку листа с обратным возвратом режущей головки. С. Глебов

**5K339. Устройство для моллирования и прессования высокотемпературных коротких материалов, например кварцевого стекла.** Губенко Л. П., Козлов С. И. Авт. св. СССР 131054, 20.08.60.—Предложено устройство для моллирования и прессования высокотемпературных коротких материалов, напр. кварцевого стекла, состоящее из индукционной нагревательной печи с пневматич. подъемным устройством поддона печи и формы для прессования, отличающееся тем, что с целью объединения операций нагрева заготовки и ее прессования в одном агрегате между печью и подъемным устройством поддона печи с укрепленной на нем нижней частью формы помещен горизонтальный поворотный стол, на котором укреплена верхняя часть формы со стороны подъемного устройства, служащий одновременно шибером печи и опорой прессформы во время прессования. И. Михайлова

**5K340. Обработка песка.** Potter Charles. Treatment of sand. [Engelhard Industries, Inc.] Пат. США 2911286, 3.11.59.—Предложен метод очистки песка от примесей (для произ-ва плавного кварца) путем тщательного его смешения с хлористым аммонием; при повышенной т-ре примеси реагируют с хлористыми солями с образованием летучих соединений, не способных реагировать с кремнекислотой; при дальнейшем нагреве эти соединения улетучиваются, а кремнекислота расплавляется и приобретает гомогенность. А. Полиновская

**5K341. Приготовление керамических фритт.** Beals Malcolm D., Giess Edward A. Preparation of ceramic frit compositions. [National Lead Co.] Пат. США 2918384, 22.12.59.—Патентуются составы щел., щел.-зем. алюмосиликатных фритт, которые с TiO<sub>2</sub> обеспечивают получение блестящих глухих белых или с небольшой добавкой пигментов пастельных тонов глазури. Для получения основной фритты приводится нижеследующий шихтовый состав (в вес. ч.): кварца 116; глинозема 27,2; соды 31,8; поташа 23,0; мела 26,6; TiO<sub>2</sub> 32,0. После тщательного смешения компоненты плавятся при 1380° до получения прозрачного стекла, которое сливается в воду. На 100 вес. ч. фритты добавляется 4 вес. ч. глины, 0,25 NaNO<sub>3</sub>, 0,25 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 40 дистил. воды. Смесь размалывается в шаровой мельнице в течение 18 час. Глазурный шликер наносится на бисквитное изделие, сушится при 150° и обжигается в окислительной среде при 1100°. TiO<sub>2</sub> в глазури может замещаться ZrO<sub>2</sub> в пределах 6—18 мол.%, CaO в пределах 5—15 мол.% может замещаться на MgO, SrO, 1/3 мол.% щел.-зем. окислов может быть замещена PbO, CaO, SrO. В состав фритты может входить F в кол-ве до 6 мол.% и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 4 мол.%, 1/3 щел. окислов может быть замещена Li<sub>2</sub>O. С. Туманов

**5K342. Состав керметного покрытия и метод его нанесения.** Long John V., Furth John V. Cermet composition and method of coating therewith. [Solar Aircraft Co.] Пат. США 2900276, 18.08.59.—Патентуются состав покрытия на основе кермета для металлов, их сплавов, стекол и керамики, отличающийся механич., термич. и хим. устойчивостью при повышенных т-рах, а также метод его изготовления и нанесения. В состав шликера покрытия входит: жидкий носитель (вода), 20—70 вес. ч. тонкоизмельченного (6400 отг/см<sup>2</sup>) алюминия, 70—20 вес. ч. тонкоизмельченной фритты (6400 отг/см<sup>2</sup>), содержащей (в молях) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:BaO:AlF<sub>3</sub> = 3:1:0,5. Т-ра обжига покрытия на покрываемой поверхности в среде воздуха не должна превышать т-ру плавления алюминия. Для большей устойчивости шликера рекомендуется введение в его состав 5—10 вес. ч. суспендирующего реагента (комовой глины). Часть BaO в составе фритты покрытия может быть заменено окисью кальция. При этом кол-во щел.-зем. окисла должно быть достаточным для предотвращения растворимости фритты в воде шликера. Для

введения в состав фритты  $B_2O_3$  и  $BaO$  рекомендуется использовать  $H_3BO_3$  и  $BaCO_3$ , т-ра обжига фритты  $\sim 1200^\circ$ . Указанное керметное покрытие может быть вполне успешно использовано в качестве грунтово-ного для последующего нанесения на него фарфоровидных эмалей или других керамич. или металлич. покрытий; в его состав также могут быть введены красители (окись кобальта — для синего цвета, пентаокись ванадия — для желтого и т. п.). Покрытие может быть нанесено распылением шликера, окунанием в него изделий или в порошкообразном состоянии. А. Ч.

**5K343. Пруток или проволока для металлизации.** — Baguette ou fil pour projection thermique. [Cie Générale d'Electro-Céramique]. Франц. пат. 1203277, 18.01.60. — Для нанесения на поверхность металлов (или изделий из др. материалов) керметных покрытий предложено изготавливать комбинированные прутки (КП) или проволоку, состоящую из металлич. трубки и керамич. заполнителя. Так напр., для покрытия поверхности керметом, состоящим из 20% Ni + 80% смеси  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Cr и Mo, используют трубку из металлич. Ni диам. 5 мм, толщиной 0,14 мм, заполненную под давлением смесью  $ZrO_2 + Al_2O_3 + Cr + Mo$ . При этом соотношение компонентов в массе для металлизации точно отвечает заданному. Техника изготовления КП сходна с техникой произ-ва бронированного кабеля с прессованной порошкообразной изоляцией, а потому недорога. КП или проволока могут использоваться в обычных пистолетах Шоопла, предназначенных для металлизации алюминием или др. металлами. С. Глебов

См. также: Кристаллы, полученные в результате девитрификации Na-Ca-Mg-стекла, содержащего окись свинца 5B373. Поляризация пространственного заряда и диэлектрич. последствие в стекле 5B405. Анализ некоторых оптич. стекол 5D138. Стеклопластики 5P45—5P47, 5P77.

#### Вяжущие вещества.

#### Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы А. С. Пантелеев, М. Л. Степанова

**5K344. Методика определения коэффициентов диффузии минеральных вяжущих веществ в воде.** Григорян В. А., Ратинов В. Б. «Заводск. лаборатория», 1960, 26, № 6, 740—742. — Разработана методика и определены коэф. диффузии при растворении в воде гипса, извести,  $CaS$ ,  $CaSO_4$  и  $CaAF$ . Методика основана на использовании радиоактивного изотопа  $Ca^{45}$ , который вводился в виде окиси в шихту для получения клинкерных минералов перед обжигом, а также непосредственно в р-р гидрата окиси кальция и гипса. Сущность метода заключалась в определении скорости перемещения излучателя в стеклянном фильтре по убыли  $\beta$ -излучения. Расчет коэф. диффузии производился по ф-ле:  $I/I_0' = \Pi \sqrt{D\tau}$ , где  $\Pi$  — постоянная фильтра;  $D$  — коэф. диффузии,  $см^2/сек$ ;  $I$  — интенсивность излучения в момент времени  $\tau$ , имп/мин;  $I_0'$  — интенсивность излучения, соответствующая введенной на фильтр радиоактивности, имп/мин. Приведены полученные коэф. диффузии исследованных вяжущих в-в. Низкие величины коэф. диффузии силикатов кальция объясняются предположительно полимеризацией силикатных ионов при  $pH < 11$ , что соответствовало условиям опыта. Предполагается, что влияние  $pH$  среды сказывается также и на коэф. диффузии алюминатов кальция. В. Савельев

**5K345. Изучение влияния степени обжига извести на ее свойства.** Pohl Günther. Neue Untersuchungen über die Güteeigenschaften von Kalken mit verschiedenem Brenngrad. «Zucker», 1960, 13, № 6, 168—175 (нем.; реф. франц., англ.). — Изучены различные режимы об-

жига извести в диапазоне т-р  $1000—1230^\circ$  с временем выдержки от 20 мин. до 4 час. и их влияние на качество извести. Рассмотрены методы определения качества и их применение.

**5K346. Метод определения размоляемости известняков.** Klement K. Návrh na stanovení melitelnosti vápenců. «Stavivo», 1960, 38, № 4, 119—121 (чешск.; реф. русск., нем., англ., франц.). — Описан метод определения размоляемости известняков и других материалов при измельчении их в лабор. мельнице Керамос, тип K1KI 520, чехословацкого произ-ва. Размоляемые при определенных условиях образцы известняка просеиваются на ситах с 160, 900 и 4900 отг/см<sup>2</sup>. Результаты анализа изображают графически и полученную кривую сопоставляют с кривой размоля стандартного образца девонского известняка.

**5K347. Петрографические характеристики и размоляемость известняка из района Голешова (ИПР).** Długosz Wiesław, Peszat Czesław. Wpływ własności petrograficznych na mielność wapieni cieszyńskich z Lesznej Górnej koło Golezowa. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 7-8, 212—217 (польск.; реф. русск., франц.).

**5K348. Щелочи и хлор в известковых изделиях.** Kasai Junichi, Ohta Hideo, Nakahara Manjirō. «Сако то саккай, Gyps. and Lime», 1960, № 46, 89—93 (японск.; реф. англ.). — Определяли содержание  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и  $Cl^-$  в обожженной извести и на основе этих данных устанавливали, какое кол-во их улетучивается при обжиге.  $NaCl$  и  $KCl$ , добавляемые при обжиге, почти полностью улетучиваются, причем второй быстрее первого.  $Na_2O$  и  $K_2O$  обнаружены в сильно обожженной извести, в которую они, очевидно, попадают из огнеупорной футеровки печи или из золы топлива. В мягко обожженной извести эти щелочи не были найдены.  $Cl^-$ , обнаруживаемый в гашеной извести, попадает в нее не при обжиге, а с водой затворения.

Из резюме авторов  
**5K349. Новый физический метод испытания в известковой и цементной промышленности.** Frank G. Moderne physikalische Untersuchungsverfahren in der Kalk- und Zement-Industrie. «Zement-Kalk-Gips», 1960, 13, № 6, 270—274 (нем.; реф. англ., франц.). — Кратко описана аппаратура для рентгенофлуоресцентного анализа и принцип ее действия. Приведены рентгенофлуоресцентные диаграммы клинкера и показан метод их расшифровки. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии пригоден для установления элементов с порядковым числом  $\geq 11$ . При этом элементы с порядковым числом от 11 до 20 устанавливаются в вакуум-спектрографах, так как в воздушной среде наблюдается интенсивное поглощение их излучения. Вследствие сильного поглощения собственного излучения магния точное его определение при малом содержании ( $\sim 0,5\%$ ) возможно лишь при длительном счете ( $\geq 5$  мин.). Проведение испытания отличается быстротой и малой трудоемкостью. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия широко внедряется на цементных з-дах США. Возможно ее применение также в известковой про-сти.

**5K350. Новый строительный материал — силикатит.** Porow Claudio. Silicalcita. Nuevo material de construcción. «Construcciones» (Argent.), 1960, 14, № 10, 390—396 (исп.).

**5K351. Силикатный кирпич с добавкой опоки.** Зейтман В. М., Лернер Л. К. «Сб. тр. Южн. н.-и ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 58—61. — Проводились работы по замене в силикатном кирпиче части извести опокой — местным материалом. Готовилось вяжущее из 20% известково-пушонки и 80% опоки. Затем в лабор. и производственных условиях готовились массы из состава 30% вяжущего, 70% кварцевого песка. Кирпич формовался

временем  
на каче-  
стве каче-  
ства. М. С.  
ности из-  
ли melitel-  
I (чешск.;  
тод опре-  
ругих ма-  
нине Ке-  
ва. Рамо-  
известия-  
0 отг/см<sup>2</sup>.  
и полу-  
ола стан-

гуповский  
и раз-  
Голенова  
zeslaw.  
é wapieni  
«Cement»  
ьск.; рез.

изделиях.  
а Ма-  
60, № 46,  
держание  
на основе  
улучше-  
при об-  
м второй  
в сильно  
но, поа-  
из золи  
елочи не  
лоной на-  
автор  
ия в из-  
a in der  
os», 1960,  
—Кратко  
ного ана-  
ентено-  
зан ме-  
ментной  
ментов  
ты с по-  
е в ва-  
реде па-  
лучения.

го излу-  
содер-  
ном сче-  
ниается  
флуорес-  
демп-  
е в из-  
Штейн  
ликали-  
terial de  
4, № 10.

опки.  
н.н.  
УССР.  
замене  
— мест-  
извест-  
произво-  
ава 30%  
мовался

на прессе СП-2, запаривался по режиму 2-7-1 при 8 атм. Введение тонкомолотой опоки снижает расход известки на 1000 шт. кирпича в среднем на 40% и обеспечивает хорошие формовочные свойства силикатной массы.

Е. Миропольская  
5K352. Влияние глинистых примесей в песке на свойства известково-песчаных блоков. Соминский Д. С., Гильденберг З. Г., Эдельман Л. И., Фогельзанг М. Р., Паремузова Г. А. «Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т новых строит. материалов», 1959, вып. 1, 83—97.—Установлено, что применение песков, содержащих глину, а также искусств. введение глины в массу для произ-ва известково-песчаных блоков повышает механич. прочность последних и не снижает морозостойкость. Оптимальное содержание равномерно распределенной глины 10%, а допустимое 15%. Рекомендуется добавлять до 5% гипса.

Я. Орловский  
5K353. Строительные изделия из пеносиликата для сельскохозяйственного и жилищного строительства. Walther Horst, Hielscher Peter. Schaumsilikat-Bauelemente für das ländliche Bauwesen und für den Wohnungsbau. «Silikattechnik», 1960, 11, № 7, 322—326 (нем.).—Пеносиликатные изделия изготавливаются толщиной  $\leq 0$  см. Отформованные изделия могут пропариваться при атмосферном давлении при 90° по режиму 5+10 или подвергаться автоклавной обработке при 8 атм по режиму 8+12+2. В качестве вяжущего применяется карбидная известь или, что более целесообразно, обычная известь активностью  $\geq 60\%$ , размолотая до 15% остатка на сите 0,09 мм. При изготовлении изделий с об. в. 1,4 кг/л и прочностью  $\leq 50$  кг/см<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> пеносиликата расходуется 15% известки, 45% немолотого кварцевого песка крупностью 0—0,5 мм (содержание SiO<sub>2</sub>  $\geq 90\%$  и отмучиваемых примесей  $\leq 1\%$ ), 20% молотого песка и 20% немолотых гранулированных доменных шлаков. При об. в. 0,8—0,9 кг/л и прочности 70 кг/см<sup>2</sup>—23% известки, 52% кварцевого песка, размолотого до 15% остатка на сите 0,09 мм, и 25% шлаков с такой же тонкостью помола. При об. в. 0,8—0,9 кг/л и использовании молотых материалов  $R_{сж}$  составляет  $\leq 50$  и  $\geq 90$  кг/см<sup>2</sup> и  $R_{изг}$  25 и  $\geq 35$  кг/см<sup>2</sup>, а при использовании немолотых материалов соответственно  $\geq 50$  и 70 кг/см<sup>2</sup> и 20—25 кг/см<sup>2</sup>.

Е. Штейн  
5K354. Термическое разложение магнезита. Hashimoto Hidehisa, Ozawa Eiji, Miyagi Fumio. «Korû kakaku zasshi, Kogyo Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 5, 780—785, A41 (японск.; рез. англ.).—Приведены результаты изучения процессов термич. разложения магнезита в атмосфере CO, CO<sub>2</sub> и воздуха.

Из резюме авторов  
5K355. Использование магнезальной и доломитовой известки для производства известково-смешанных вяжущих и стеновых блоков. Гильденберг З. Г., Гандилова К. Б., Отарова Е. Г. «Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т новых строит. материалов», 1959, вып. 1, 63—82.—Исследовалась возможность использования магнезальной и доломитовой известки для произ-ва известково-смешанных вяжущих и стеновых блоков. Установлена возможность произ-ва этих материалов на основе магнезальной заводской известки-кипелки с содержанием до 12% MgO и доломитовой известки, обожженной при т-ре 950—1000°. Исследовались составы, содержащие 20—40% известки и 80—60% активных добавок. В качестве последних использовались топливный шлак, кирпичный бой и очажные остатки. Вяжущие готовились совместным помолом компонентов в лабор. мельнице М-10 с амплитудой 2,8 мм и 3000 кол/мин. Помол вяжущих производился до 12%-ного остатка на сите 10 000 отг/см<sup>2</sup>. Прочность известково-смешанных вяжущих на основе магнезальной и доломитовой известки находится на уровне

показателей вяжущих, изготовленных на основе магнезальной известки, и составляет 80—130 кг/см<sup>2</sup>. Прочность пропаренных блоков на основе известково-песчаного вяжущего составляет 20—25 кг/см<sup>2</sup>, известково-шлакового и известково-кирпичного вяжущего 30—45 кг/см<sup>2</sup>. Рекомендуется оптимальный состав масс для произ-ва блоков и режим их пропаривания.

В. Савельев  
5K356. Строительный гипс. Ram Atma, Sen Sudhir. Plaster of Paris. «Trans. Indian Ceram. Soc.», 1959, 18, № 1-2, 35—54. Discuss., 54 (англ.).—Популярная статья. Рассмотрены свойства и методы исследования индийского гипса.

М. С.  
5K357. Дегидратация двуводного гипса. Sekiya Michio. «Сэкко то сэкай, Gyps and Lime», 1960, № 47, 117—125 (японск.; рез. англ.).—На основании сопоставления результатов дифференциально-термич. анализа нескольких видов двуводного гипса установлено наличие промежуточного соединения CaSO<sub>4</sub>·<sup>2</sup>/<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O. Предполагается, что дегидратация CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O происходит по следующей схеме: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O → CaSO<sub>4</sub>·<sup>2</sup>/<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O → CaSO<sub>4</sub>·<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O → III·CaSO<sub>4</sub>. Из резюме автора

5K358. Классификация добавок, ускоряющих и замедляющих схватывание гипса. Wlasiak Przemyslaw. Klasyfikacja dodatków przyspieszających i opóźniających proces wiązania gipsu. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 6, 168—172 (польск.; рез. русск., франц.).—Предлагается классифицировать добавки, применяемые для регулирования сроков схватывания гипса, по механизму их действия. Добавки делятся на следующие 5 групп: I. Сильные и слабые электролиты и не-электролиты, влияющие на растворимость гипса, но не реагирующие с ним (напр., NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> и др., не имеющие с гипсом одноименных ионов, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нашатырный и этиловый спирты, NaF и др.). Добавки этой группы отличаются универсальностью, т. е. действие их не зависит от таких факторов, как тонкость помола гипса, степень обжига его и др. II. В-ва, являющиеся готовыми центрами кристаллизации гипса (напр., CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O или CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). III. Поверхностноактивные добавки. Эти добавки адсорбируются на поверхности твердых частиц гипса и замедляют схватывание. Кроме того, их замедляющее действие выражается в том, что они уменьшают скорость образования центров кристаллизации. IV. В-ва, образующие с гипсом плохо растворимые соединения, обволакивающие твердые частицы (напр., фосфаты, бораты и фториды щел. металлов). Эти добавки замедляют схватывание гипса, причем действие их зависит от толщины образующегося на зернах слоя. V. Комбинированные добавки, представляющие собой смесь в-в первых 4 групп.

Б. Левман  
5K359. Исследования пористого ангидрида. Silke Georg, Martini Otto. Untersuchungen über Porenanhydrit. «Silikattechnik», 1960, 11, № 7, 337—339 (нем.).—При изучении пеноангидрида (ПА) в качестве пенообразователя применялся леунит (сульфатное соединение). Установлена необходимость применения достаточно стойкой во времени пены, так как твердение ПА замедленное (18—24 часа). Кол-во воды составляет 26—30% от веса ангидрида (А). Отсутствует разница в эффекте при использовании в качестве катализаторов ZnSO<sub>4</sub> и FeSO<sub>4</sub>. Об. вес ПА при хранении на воздухе не изменяется; прочность к годичному сроку часто понижается. Величина усадки в сухой среде незначительна. При нахождении во влажной среде наблюдается сильное разбухание. В качестве газообразователя возможно применение Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и портланд-цементом. Использование FeSO<sub>4</sub> не дало положительных результатов. Применение NaHSO<sub>4</sub> нежелательно, так как газовыделение (CO<sub>2</sub>) начинается уже в мешалке. Добавка стабилизаторов не дает эффекта. При хранении газоангидрида (ГА) на воздухе наблю-



дается усадка, а при хранении во влажной среде — интенсивное расширение, в частности, при высушивании. При увлажнении ГА происходит понижение прочности, а после высушивания — ее восстановление. Прочность ПА и ГА составляет обычно при об. в.  $800 \text{ кг/м}^3$  —  $5$ — $20 \text{ кг/см}^2$ ;  $1000 \text{ кг/м}^3$  —  $15$ — $35 \text{ кг/см}^2$ ;  $1200 \text{ кг/м}^3$  —  $35$ — $60 \text{ кг/см}^2$ ;  $1400 \text{ кг/м}^3$  —  $50$ — $95 \text{ кг/см}^2$  при прочности А в  $150$ — $385 \text{ кг/см}^2$ . Добавление до 20% мелкого песка (0—1 мм) не оказывает влияния на прочность. Распалубка изделий из ПА возможна через 24 часа и транспортировка — через 3—4 суток; из ГА — через 4—6 час. прочность досок размером  $253 \times 40 \times 7 \text{ см}$  на излом составляет при об. в.  $1150$ — $1300 \text{ кг/м}^3$  и пролете  $2,4 \text{ м}$  —  $150 \text{ кг}$ , что соответствует прочности на изгиб при растяжении в  $25 \text{ кг/см}^2$  без армирования. Применение ПА и ГА в сырых помещениях и с длительной высокой относительной влажностью нецелесообразно. Доказана возможность гидрофобизации изделий силикатными покрытиями, сохраняющимися в течение 5 лет.

Г. Копелянский

**5K360. Термографическая характеристика мергеля Амвросиевского месторождения.** Завгородний Н. С., Мчедлов-Петросян О. П., Сидоченко И. М., Стрелкова И. С. «Цемент», 1960, № 4, 8—10. — С целью выяснения причины повышенной влажности цементных сырьевых шламов из мергеля Амвросиевского месторождения последний подвергался дифференциально-термич. анализу. Установлено, что глинистая составляющая мергеля представлена минералами монтмориллонитовой группы, которые вследствие особенностей своей структуры (расстояние между двумя структурными пакетами 20 А) удерживают большое кол-во воды, что и обуславливает повышенную водопотребность шламов. Для снижения влажности шлама рекомендуется вводить в него шел. вытяжку торфа, содержащую 30—40% гуминовых к-т, или подвергать мергель предварительной сушке.

М. Степанова

**5K361. О содержании  $\text{C}_3\text{A}$  в портланд-цементе.** Сакасима Сабуро, Аmano Фумно. «Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc.», 1959, 13, 50—54 (японск.)

**5K362. Ускоренный метод определения  $\text{MgO}$  в цементе.** Такахаси Тацуо. «Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc.», 1959, 13, 96—100 (японск.)

**5K363. Определение  $\text{CO}_2$  в цементе по методу Шульце-Тиманна.** Milekić S., Dragičević Lj., Poročac. Određivanje ugljendioksida ( $\text{CO}_2$ ) u cementu po modifikovanoj metodi Schultze-Timann-a. «Cement (Jugosl.)», 1960, 4, № 1, 43; «Bil. Saveza Jugosl. lab. ispit. i istraž. mater. i konstr.», 1960, 3, № 2, 12—13 (сербо-хорв.). — Принятый в Югославии способ определения  $\text{CO}_2$  в цементе при помощи нитрометра Лунге предлагается заменить несколькими измененным методом Шульце-Тиманна. Преимущество предлагаемого способа состоит в меньшей продолжительности и простоте процесса определения  $\text{CO}_2$ . Дается описание аппарата для произв. анализа.

С. Типольт

**5K364. Изучение гидротермальных продуктов гидратации клинкерных минералов в электронном микроскопе.** Крылов Г. М., Никонович Г. В. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 41—48 (рез. узб.). — Установлено, что при автоклавной обработке (8 атм, 8 час.) клинкерных минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  с нормальной густотой затворения образуются волокнистые гидросиликаты кальция. При такой же обработке минералы  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  образуют кубич. кристаллы  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Для минерала  $\text{C}_4\text{AF}$ , помимо кубич. кристаллов, замечены звездчатые агрегаты кристаллов. При сравнительном изучении продуктов гидратации клинкерных минералов при автоклавной обработке с большим кол-вом воды (1:100) и с нормальным кол-вом воды затворе-

ния получены практически сходные результаты. При двукратной запарке (8 атм, по 4 часа) минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  наблюдаются прямоугольные кристаллы  $\alpha$ -гидрата  $\text{C}_2\text{S}$ . Кратковременная гидротермальная обработка приводит к переходу гексагональных пластинок гидроалюмината Са в кубич. кристаллы.

Из резюме авторов  
**5K365. Физико-механические свойства клинкера различного состава.** Сычев М. М. «Цемент», 1960, № 4, 3—8. — Приведены результаты исследования влияния минералогич. состава клинкера на его прочностные характеристики. Клинкер получался обжигом в силитовой печи при т-ре  $1400^\circ$  гранул цилиндрич. формы с последующим медленным или быстрым охлаждением. Обнаружено, что главнейшими факторами, влияющими на прочность клинкера, являются кол-во жидкой фазы, участвующей в формировании клинкера, и ее свойства, определяемые величиной глиноземного модуля. Прочность клинкеров при прочих равных условиях тем выше, чем больше в клинкере минералов — плавленый. В меньшей степени прочность клинкера зависит от соотношения в нем  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , а также режима охлаждения клинкера.

В. Савельев

**5K366. Влияние центров кристаллизации на рост прочности цементной массы.** Jambor Jago mif. Vplyv kryštalizačných zárodkov na rast pevnosti cementovej kaše. «Stavebn. časop.», 1960, 8, № 2-3, 98—112 (словацк.; рез. русск., нем.). — Излагаются результаты опытов по исследованию влияния ряда добавок и их смесей, вызывающих кристаллизацию цементного р-ра, на прочность цементного камня. Испытывались цементы чехословацких з-дов Ступава марок 350 и 450 и Горне Срни марки 350. Влияние добавок зависит от типа цемента, а также от способа изготовления, их кол-ва и др. Наибольший интерес представляет применение исследованных добавок совместно с  $\text{CaCl}_2$ .

Я. Сатуновский

**5K367. Рентгенографическое исследование влияния гипса на скорость гидратации цемента.** Ямаути Горо, Такэмото Кунихиро, Утикава Хиреси, Такаги Сагахидэ. «Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc.», 1959, 13, 62—75 (японск.)

**5K368. Аллюминаты и сульфаты кальция в цементах.** Budnikow P. P. Gliniany i siarczany wapniowe w cementach. «Cement. Wapno. Gips», 1960, 15, № 6, 166—168 (польск.). — Образование гидросульфалоюмината кальция в процессе формирования структуры твердеющего цементного р-ра способствует повышению его прочности. Кол-во добавляемого к портланд-цементу гипса должно рассчитываться в зависимости от содержания  $\text{C}_3\text{A}$ . Высокоалюминатный портланд-цемент ( $\text{C}_3\text{A}$ -11%) с добавкой 3—5% гипса равномерно набирает прочность в течение первых 28 суток твердения. При увеличении дозировки гипса до 7—10% наблюдается замедление схватывания цемента, а бурный рост прочности начинается только после 28-суточного твердения, когда весь гипс связан в гидросульфалоюминат. Отрицательное влияние повышенной т-ры ( $> 30^\circ$ ) на рост прочности глиноземистого цемента объясняется в первую очередь образованием в геле глинозема мелких гексагональных пластинок  $\text{C}_3\text{AH}_6$  вместо кристаллов  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Возможно также, что снижение прочности глиноземистого цемента зависит и от уменьшения кол-ва  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , который выделяется в виде геля на первой стадии твердения цемента и заполняет все поры в цементном камне. Во избежание этого снижения прочности можно добавить к глиноземистому цементу 25—30% гипса или ангидрита, который при повышении т-ры связывается с аллюминатами. В этом случае образование гидросульфалоюмината происходит в начальной фазе твердения, когда еще нет жесткого кристаллич. скелета. Гипсоглиноземистый цемент характеризуется высокой начальной

таты. При  
ралов С.С.  
ны а-гид-  
обработка  
ок гидро-  
е авторов  
клинкера  
т», 1960,  
ния влия-  
прочност-  
ажимом в  
илиндрич.  
грамм ок-  
акторами,  
и кол-во  
клинке-  
глинозем-  
к равных  
минера-  
ль клин-  
а также  
Савельев  
на рост  
го миг.  
и семен-  
98—112  
ультаты  
ок и их  
ментного  
ывались  
к 350 п  
ок зав-  
готовле-  
редстав-  
тственно  
с новский  
е влия-  
ма ути  
Хиро-  
ампо,  
62—75  
цемен-  
арпие  
5, № 6,  
алюми-  
уктуры  
повыше-  
ртланд-  
имости  
ртланд-  
равно-  
8 суток  
7—10%  
а бур-  
с-сущо-  
росуль-  
пенной  
цемен-  
в теле  
С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub>  
о сня-  
исит и  
ляется  
ента и  
ежение  
глино-  
та, ко-  
оминна-  
алюми-  
когда  
глино-  
альной

прочностью, расширением во влажных условиях, значи-  
тельной водонепроницаемостью и высокой проч-  
ностью при повышенной т-ре (35—80°). Б. Левман  
5К369. Влияние морской воды на портланд-цемент  
и возможность предотвращения разрушения бетона.  
Barbič Ivan. Kako morska voda utječe na portland  
cement i da li se raspadanje betona može spriječiti. «Gra-  
devinar», 1960, 12, № 5, 160—162 (сербо-хорв.).—Уста-  
новлено, что при обжиге до оптимальной т-ры изме-  
няются хим. и физ. свойства пуццолан, в результате  
чего содержание растворимых SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко возра-  
стает. Активированный таким образом шлак домен-  
ных печей улучшает свойства портланд-цемента для  
морских сооружений, так как активные SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
образуют с Ca(OH)<sub>2</sub> нерастворимые соли. Применение  
в морских сооружениях глиноземистого цемента не  
рекомендуется, так как имеется основание предпола-  
гать, что по истечении некоторого времени прочность  
этого цемента снижается. С. Типольт  
5К370. Статистическое исследование адсорбционно-  
го равновесия сырьевых материалов для производства  
цемента. Schräml W. Statistische Prüfung von  
Adsorptionsgleichgewichten an Zementrohstoffen.  
«Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1960, 26,  
№ 7, 285—289 (нем.; реф. франц.)  
5К371. Расширяющиеся цементы. Lossier Hen-  
ry. Etat actuel des ciments expansifs. «Silicates  
industr.», 1960, 25, № 7—8, 358—360, С, D (франц.; реф.  
англ., нем.).—Кратко описаны составы, свойства рас-  
ширяющихся цементов и возможность их применения  
при строительстве фундаментов, сводов, плотин, в доро-  
жных и земляных работах. И. Кузнецова  
5К372. Новый материал для изготовления проз-  
рачных шлифов. Andres F. H., Richardson J. H.  
New cement for preparation of ceramic thin sections.  
«J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, 43, № 5, 282 (англ.).—  
В лаборатории был применен для изготовления  
прозрачных шлифов при петрографии, исследованиях  
полимеризованный под давлением цианоакрилат, пред-  
ставляющий собой вязкую жидкость с N = 1,45. Он  
быстро твердеет, дает прочную связку и не выделяет  
тепла при твердении. Каплю в-ва наносят на чистое  
стекло и опускают на нее шлиф полированной сторо-  
ной вниз, следя за тем, чтобы между стеклами не  
образовывались пузырьки воздуха. Затем прижимают  
шлиф пальцами в течение 10 сек. Через минуту пре-  
парат готов для дальнейшей обработки. Б. Левман  
5К373. Изучение процесса схватывания и тверде-  
ния цементного теста и камня ультразвуковым им-  
пульсным методом. Даенис В. «LatvPSR Zinātņu  
Akad. vēstis, Изв. АН Латв. ССР», 1960, № 6, 41—46  
(рез. лат., нем.).—Изучена возможность применения  
ультразвукового импульсного метода к изучению про-  
цесса схватывания и первого периода твердения це-  
ментного теста. Эксперименты проводились на им-  
пульсном ультразвуковом аппарате с частотой 20—  
200 кГц. Установлен характер изменения скорости рас-  
пространения импульса С и коэф. затухания α в про-  
цессах схватывания и твердения теста на цементах  
разных минералогич. составов, тонкости помола и В/Ц.  
М. Степанова  
5К374. Абсолютное определение удельной поверх-  
ности прибором Блэйна по Жагара и Шуману.  
Humpola H. Absolutní stanovení specifického povrchu  
Blaineovým přístrojem podle Zagara a Schumanna. «Sta-  
vivo», 1960, 38, № 6, 201—203 (чешск.; реф. русск., нем.,  
англ., франц.).—Проведена теоретич. и практич. про-  
верка методики Жагара-Шумана (см. Tonind-Ztg,  
1954, № 15) определения уд. поверхности (УП) поро-  
шкообразных в-в — цемента, гипса, ангидрида, в  
том числе на стандартном образце цемента США. Практич.  
проверка методики была проведена на двух при-  
борах Блэйна, изготовленных фирмами Keramos  
(Брно, Чехословакия) и Pleuger (Антверпен). Резуль-

таты определений близко совпадают. Методика Жага-  
ра-Шумана пригодна для весьма точного определе-  
ния УП порошков в пределах 1500—9000 см<sup>2</sup>/г, значи-  
тельно точнее классич. методики Блэйна и не требует  
наличия стандартного порошка. На величину УП ока-  
зывает, однако, заметное влияние форма частиц поро-  
шка. С. Глебов  
5К375. Влияние запаривания на прочность цемента.  
Piotrowski Stanisław. Wpływ parzenia na  
wytrzymałość cementu. «Drogownictwo», 1960, 15, № 6,  
138—146 (польск.).—В процессе разработки ускоренно-  
го метода испытания цемента изучалось влияние на  
прочность последнего гидротермальной (автоклавной)  
обработки. Для исследования были взяты 3 цемента  
марки «350» различного химико-минералогич. состава.  
Образцы-балочки 4 × 4 × 16 см готовились из р-ра с  
нормальным двухфракционным песком в соответствии  
с требованиями стандарта PN/B-04302. Через 20 час.  
после изготовления образцы вынимались из форм и  
хранились 4 часа во влажной атмосфере, а затем в  
воде до помещения в автоклав. Запаривание произво-  
дилось по режиму: 1,5 + 4 + 2 часа. Одновременно про-  
водились стандартные испытания тех же цементов.  
Сравнение полученных результатов подтвердило, что  
показатели прочности образцов нормального и авто-  
клавного твердения (в соответствующем пересчете) до-  
вольно близки: колебания не превышают для проч-  
ности на сжатие 39 кг/см<sup>2</sup>. Среднее квадратичное от-  
клонение полученных величин составляет для авто-  
клавных образцов 7,5 кг/см<sup>2</sup> и для образцов нормаль-  
ного твердения — 7,8 кг/см<sup>2</sup>. Б. Левман  
5К376. Влияние песка и шлака на свойства цемента  
при автоклавном твердении. Бутт Ю. М., Бар-  
бакадзе Е. О. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та  
им. Д. И. Менделеева», 1959, вып. 27, 292—299.—Опи-  
саны результаты исследования влияния добавок квар-  
цевого песка и гранулированного доменного шлака на  
некоторые свойства портланд-цементов различного  
минералогич. состава в условиях автоклавного твер-  
дения при давл. 8 атм и времени выдержки 8 час. Об-  
наружено, что автоклавная обработка значительно  
эффективнее для цементов с добавками, чем для  
чистых портланд-цементов, причем автоклавная обра-  
ботка цементов с добавками оказывает более эффек-  
тивное влияние на прочность образцов при сжатии,  
чем при растяжении. Прочность при сжатии запарен-  
ных цементов с добавками 25 и 50% песка для алого-  
вого и обычного цементов соответственно на 100 и  
150%, а для белитового на 200—250% выше 28-дневной  
прочности образцов, твердевших при обычной темпе-  
ратуре. В. Савельев  
5К377. О солестойкости тампонажных цементов  
с минеральными добавками. Рояк С. М., Данюшев-  
ская З. Л., Герасимова Г. П. «Нефт. х-во», 1960,  
№ 8, 52—56.—Изучено влияние различных минер. до-  
бавок на коррозионностойкость цементов при 22 и 75°  
при твердении в пресной воде, 5%-ном р-ре Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в  
искусственно приготовленных солевых р-рах, близких  
по конц-ии к естественным пластовым водам. Использо-  
ванные минер. добавки испытывались на активность  
в соответствии со стандартной методикой по степени  
поглощения СаО из известковых р-ров различной  
конц-ии при 22 и 75°. Установлено, что повышение  
т-ры весьма благоприятно влияет на гидравлич. актив-  
ность минер. добавок. Кварцевый песок, являющийся  
при 22° практически инертной добавкой, показывает  
при 75° активность 145—160 мг СаО. В условиях твер-  
дения тампонажного цемента при 75° рекомендуется  
добавлять к нему кварцевый песок, а также кислые и  
основные доменные гранулированные шлаки. Добавка  
к тампонажным цементам пород вулканич. происхождения  
(туфа и пемзы) при твердении в условиях 75°  
вызывает разрушение цементного камня и в пресной  
воде, и в солевых р-рах. М. Степанова

**5К378.** Установление режима автоклавной обработки и оптимальной добавки глинежа к портланд-цементу. Кайцепольский И. С., Колонтаров И. Х., Стравчинский А. И. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 4, 55—61 (рез. узб.).—Подтверждается, что гидротермальная обработка исключительно благоприятно влияет на скорость твердения глинеж-портланд-цемента (ГПЦ). Оптимальным режимом автоклавной обработки ГПЦ является 12 атм, 4 часа, для портланд-цемента 12 атм, 8 час. Оптимальная дозировка глинежа для получения максим. прочности изделий автоклавного твердения составляет 40%. В этом случае ГПЦ в р-рах пластичной консистенции 1:3 с вольским песком при 12 атм в течение 4 час. приобретает прочность на сжатие 356—376 кг/см<sup>2</sup>. Р. А.

**5К379.** Использование харьковской опилки как разбавителя клинкерных цементов. Гозман Р. Г., Шапошникова Г. Н. «Сб. тр. Южн. н.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 21—27.—Показана возможность добавления тонкомолотой харьковской опилки к портланд-цементу в кол-ве до 20% и к шлако-портланд-цементу в кол-ве до 15% без снижения прочности бетона заданных марок (от 100 до 200). В. Савельев

**5К380.** Цемент из огненно-жидких шлаков. Ершов Л. Д. «Цемент», 1960, № 3, 14—16.—Проводились производственные опыты по двукратному обогащению огненно-жидких доменных шлаков оксидами кальция, железа и алюминия с введением минерализатора (кремнефтористого натрия). Сначала комплексная обогащающая добавка вводилась одновременно со сливом шлака в ковш. Затем первичнообогащенный шлак подавался в шлакоперерабатывающую роторную машину, где вторично обогащался той же добавкой. Роторная машина представляет собой неподвижный стальной цилиндрич. корпус, в котором на вертикальном валу вращается со скоростью 3000 об/мин массивный стальной диск. Т-ра шлака на выходе из домны составляла 1420—1450°, а при подаче в роторную машину — 1280—1300°. При этой т-ре было получено без дополнительной термич. обработки вязнущее в-во, содержащее 54% CaO, 34% SiO<sub>2</sub> и 6,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при силикатном модуле = 4,5 и глиноземном модуле = 6. Прочность цемента при стандартных испытаниях составила через 28 суток: на сжатие 307 кг/см<sup>2</sup>, на растяжение 32 кг/см<sup>2</sup>. Б. Л.

**5К381.** Опытное изготовление гипсо-шлакового цемента. Коу Юй-поу, Чжан Шэ-пин. «Цзяньцзю цайляо гунь», Jianzhu cailiao gongye», 1960, № 9, 34, 35 (кит.).—В качестве исходного сырья для произ-ва гипсо-шлакового цемента использовали гранулированный доменный шлак Уханьского металлургич. комбината следующего хим. состава (в %): SiO<sub>2</sub> 39, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,52, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,72, CaO 36,77, MgO 6,08 и MnO 0,18%. Доменный шлак высушивался до содержания в нем влаги ≤ 1%, а затем измельчался в шаровой мельнице. Степень помола шлака и обожженного двухводного гипса соответствовала остатку на сите 4900 отг/см<sup>2</sup> ≤ 5—7%. Двухводный гипс обжигался при 600—750° в течение 2—3 час. Состав цементной смеси (в %): шлак 80, обожженный гипс 17 и шел. возбуждатель (цементный клинкер марки 400) 3. Всего было изготовлено 8 образцов цементного р-ра различной консистенции. Предельная прочность на сжатие в р-ре жесткой консистенции (при содержании влаги ~29%) составила 1:3 на 7-й день достигала 283 кг/см<sup>2</sup>, а на 28-й день — 434 кг/см<sup>2</sup>. Предел прочности при разрыве на 7-й день достигал 27,6 кг/см<sup>2</sup>, а на 28-й день — 36,9 кг/см<sup>2</sup>. Начало схватывания наступало через 72 мин., а конец — через 207 мин. Миним. прочность на сжатие при содержании влаги ~22% составляла на 7-й день 181,9 кг/см<sup>2</sup>, а на 28-й день — 341,5 кг/см<sup>2</sup>. Миним. прочность на разрыв на 7-й день составляла 15,7 кг/см<sup>2</sup>, а на 28-й — 28,8 кг/см<sup>2</sup>. В. Требухин

**5К382.** К вопросу теории твердения стеклошлакового вязнущего. Уткин В. И. «Изв. Молд. фил. АН СССР», 1959, № 12, 79—87 (рез. молд., англ.).—Проведено исследование физ.-хим. превращений в стеклошлаковом вязнущем (гранулированный молотый доменный шлак в смеси с р-ром жидкого стекла), происходящих в результате взаимодействия его компонентов. Исследования показали, что в результате взаимодействия жидкого стекла и шлака в основной массе отсутствуют какие-либо хим. превращения и изменения состава жидкого стекла, а также не имеет места адсорбционное и хим. измельчение зерен порошка гранулированного шлака и раскристаллизация стеклообразных составных частей стеклошлакового цементного камня. Способность стеклошлакового вязнущего к гидравлич. твердению указывает на переход жидкого стекла из растворимой формы в нерастворимую, что связано с необратимой коагуляцией колл. мицелл кремнезема жидкого стекла под влиянием слабой сероводородной к-ты, образующейся в результате диссоциации гидролитически отщепленного от гранулированного шлака сульфида кальция. Кроме того, твердение стеклошлакового вязнущего связано с гидратационным связыванием воды новообразованиями на поверхности зерен шлака и частичным испарением ее в период твердения, что вызывает обезвоживание гидрофобного коагеля кремнезема. Новообразования из продуктов адсорбции сульфида кальция образуются при взаимодействии его с натриевым жидким стеклом исключительно на поверхности частиц гранулированного шлака в пределах колл. пленок, превращающихся в кальциево-натриевое стекло. В. Савельев

**5К383.** О проектировании цементнообжигательных вращающихся печей мокрого способа производства. Eigen H. Beitrag zur Planung von Zement — Naßdrehöfen. «Radex-Rundschau», 1959, № 4, 580—589 (нем.; рез. англ., франц.).—Изложение основных теплотехнич. зависимостей, которые рекомендуются учитывать при проектировании вращающихся печей, работающих по мокрому способу. Г. Конялевский

**5К384.** Обогащение воздуха кислородом при обжиге клинкера в шахтных печах. Вальберг Г. С., Залгородный Н. С., Коган Н. П., Сидченко И. М., Швыдкий М. Я. «Цемент», 1960, № 3, 3—8.—Промышленные опыты по внедрению воздушно-кислородного дутья проводились на специально оборудованной автоматич. шахтной печи с  $d_{св}$  2,2 м. Кислород подавался под давл. 2—3 атм. Средняя конц-я его в обогащенном воздухе составляла 27,7%. Уд. расход воздуха при обогащении его кислородом уменьшился на 30%, а производительность печи увеличилась на 32%. Содержание антрацита в сырьевой муке равнялось 9,53% (против 11,15% при работе на необогащенном воздухе), а содержание углерода — 7,22% (против 8,32%). Уд. кол-во отходящих газов снизилось на 17%. Полученный во время испытаний клинкер имел марку 400. По предварительным подсчетам себестоимость клинкера существенно не изменяется. Так как при применении воздушно-кислородного дутья отходящие газы содержат повышенное кол-во CO<sub>2</sub> (в среднем 45%), то их можно использовать на содовых з-дах и других хим. предприятиях. Б. Левман

**5К385.** Автоматизация процессов смазки в цементной промышленности. Schmiersow J. Automatische Zentralfettschmierung in der Zementindustrie. «Zement — Kalk — Gips», 1960, 13, № 6, 274—278 (нем.; рез. англ., франц.).

**5К386.** Пути использования отбросного шлама солевыварочных и содовых производств. Айзенберг В. Н., Гладкий И. Н. «Тр. Укр. н.-и. ин-т соляной пром-сти», 1959, вып. 2 (10), 87—97.—Установлена возможность использования натуральных шламовых суспензий и необессоленных высушенных при 55° шламов в качестве ускорителей схватывания в произ-ве гипсо-



вых материалов и изделий. Шламы расслоочистки в виде натуральных суспензий или промытых и высушенных порошков могут использоваться в качестве возбuditелей твердения молотых гранулированных доменных шлаков и шлаковых цементов, а также в качестве минер. порошка в асфальтобетоне. М. Степанова 5K387.

Проект международного метода испытания цемента. Метод RILEM — CEMBUREAU для определения механической прочности. Dutron R. Proposta di un metodo internazionale di prova dei cementi. Metodo RILEM — CEMBUREAU per la determinazione delle resistenze meccaniche. «Giorn. genio civile», 1960, 98, № 4, 289—297 (итал.; рез. франц., англ., нем.); «Constr. Rev.» (Austral.), 1960, 33, № 7, 27—32 (англ.)

5K388. Состояние производства извести и цемента во Франции, Европе и мире в 1959 году. — La situation de l'industrie des chaux et ciments en France, en Europe, et dans le monde en 1959. «Rev. matér. constr. et trav. publics», 1960, № 538—539, 197—204 (франц.)

5K389. Новый цементный завод фирмы Ideal. Herod Buren C. Cement plant a primer in product use. «Pit and Quarry», 1960, 53, № 4, 150—158, 163, 173—174 (англ.). — Новый цементный з-д фирмы Ideal в шт. Оклахома (США) построен рядом с действующим з-дом на базе общего сырьевого карьера. На строительство з-да широко использованы преднапряженные железобетонные конструкции. З-д отличается совершенной системой централизованного дистанционного управления всеми производственными процессами — от добычи сырья до хранения готовой продукции. Длина транспортеров, подающих сырье с карьера в цех, составляет ~10 км. Большое внимание уделено улавливанию пыли, 41 пылеуловитель различных систем установлен во всех пунктах, где образуется и скапливается пыль. Печи оборудованы комбинированной системой обеспыливания: циклоны + электрофильтры. Установка для погрузки цемента навалом оснащена 3 весами-платформами размером 3 × 42 м каждая. На з-де установлены 2 вращающиеся печи Allis-Chalmers разм. 3,6 × 135 м, оборудованные колосниковыми холодильниками разм. 1,8 × 30 м. Печи работают на природном газе. Для контроля работы печей помимо обычной контрольно-измерительной аппаратуры применена промышленная телевизионная установка. Для контроля консистенции шлама на сырьевых мельницах установлены спец. приборы с применением радиоактивных изотопов. Б. Левман

5K390. Новый цементный завод в Пенсильвании (США). Herod Buren C. A new chapter in historic Wampum operations. «Pit and Quarry», 1959, 52, № 4, 76—85 (англ.). — Описание з-да фирмы Medusa Portland Cement Co. производительностью 425 000 т. М. С.

5K391. Новый цементный завод во Флориде (США). Trauffer Walter E. Lehigh's new Miami plant. «Pit and Quarry», 1959, 52, № 6, 76—86 (англ.). — Описание з-да фирмы Lehigh Portland Cement Co. производительностью 425 000 т. М. С.

5K392. Цементный завод в Саскачеване (Канада). Spector I. Cement manufacture in Saskatchewan. «Chem. Canada», 1960, 12, № 8, 36—37 (англ.)

5K393. Ускоренный метод определения хлоридов в бетоне. Engell H.-J. Schnellverfahren zur Auffindung von Chloridgehalten in Beton. «Beton», 1960, 10, № 6, 260 (нем.). — Метод основан на прекращении р-ции  $2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3$  в присутствии ионов хлора. М. Майнц

5K394. Контроль качества бетона. Сакамура Ко, Ока Хидэхиса, Мисима Харуо. «Самэнтю гидзюцу нэмпо, Грос. Japan Cement Engng Assoc.», 1959, 13, 249—252 (японск.)

5K395. Исследование процесса твердения бетона в ранние сроки. Ватанабэ Йосика, Адзаками Хироюки. «Самэнтю гидзюцу нэмпо, Грос. Japan Cement Engng Assoc.», 1959, 13, 236—243 (японск.)

5K396. Проектирование состава бетонов на легких и обычных заполнителях. Shideler Joseph J. Designing mixes for normal weight and lightweight concrete. «J. Portland Cement Assoc. Res and Developm. Labs», 1960, 2, № 1, 11—14 (англ.)

5K397. О достижениях техники подводной укладки бетона. Bouvier Jean. Etude et perfectionnement d'une technique du béton immergé. «Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics», 1960, 13, № 146, 149—180 (франц.; рез. англ.). — Рассматриваются основные факторы (состав бетона, кол-во воды затворения, высота, диаметр и пропускная способность трубы), влияющие на процесс бетонирования под водой. Описаны новые установки, обеспечивающие хороший контроль и нормальный ход работ подводной укладки бетона при строительстве доков, шлюзов, набережных. И. Кузнецова

5K398. Применение поливинилацетата при штукатурке. Waters E. H. Polyvinyl acetate as an aid in plastering. «Austral. Plast.», 1959, 15, № 173, 18—19 (англ.). — Сообщается об эффективности использования поливинилацетатной эмульсии (ПВА) в качестве покрытия гладких бетонных поверхностей с целью улучшения сцепления их со слоем штукатурки. М. Гуларий

5K399. Разрушение бетона в грунтах, содержащих сульфаты. Soltész Gáspár, Hátori György. Szulfát-tartalmú talajok veszélyessége betonra. «Építőanyag», 1959, 11, № 12, 450—462 (венг.; рез. русск., нем.). — Авторы исходят из положения, что сульфатная коррозия бетона обуславливается только сульфатами (С), растворенными в воде. Поэтому подробно изучен процесс растворения С различных почв в дождевой воде. Исходя из опытных данных, автор делает вывод, что для характеристики грунта (Г) необходимо ввести понятие, названное автором «скрытой агрессивностью». Если грунтовые воды уже содержат растворенные С, то дополнительного растворения С из Г не происходит. Поэтому в таких случаях сульфатсодержанием Г можно пренебречь. «Скрытая агрессивность» Г может быть с большей точностью определена в лабор. условиях. Д. Пошнени

5K400. Теплоизоляционный материал «Теплопорит ЮЖНИИ». Фрайфельд Э. Е. «Сб. тр. Южн. н.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 126—128. — Описывается технология произ-ва и свойства теплоизоляционного материала «Теплопорит ЮЖНИИ» («ТЮ»), изготавливаемого на основе трепеловидных пород — трепела, опоки, диатомита. Ячеистый термозоляционный материал «ТЮ» имеет об. вес в высушенном состоянии 400—600 кг/м³,  $R_{\text{сж}} \geq 8 \text{ кг/см}^2$ , коэффициент теплопроводности (при об. в. 500 кг/м³)  $\lambda = 0,12 \text{ ккал/град} \cdot \text{м} \cdot \text{час}$ . «ТЮ» готовится в пенобетоно-мешалках, состав (в %): молотой известки-кипелки 9, молотой опоки (трепел, диатомит) 71, двухводного или полуводного гипса 7, цемента 13. Пена изготавливается на основе пенообразователя ДИ ЮЖНИИ. Технология произ-ва теплопорита заключается в помоле всех сырьевых материалов, до тонкости, близкой к тонкости цемента, изготовлении теста, приготовлении пены, формования изделий и пропарке (по режиму 3—10—2 при т-ре 80°) или автоклавировании (по режиму 5—8—3 при 8 атм). Е. Миропольская

5K401. Теплоизоляционный и стеновой материал «Термиз ЮЖНИИ». Хворостанская Е. М. «Сб. тр. Южн. н.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 112—125. — Описаны свойства и произ-во теплоизоляционного материала «Термиз ЮЖНИИ». В растворимом мелале готовится известково-цементно-трепельная суспензия, затем добавляются предварительно увлажненные опилки (соотношение опилок 1—3,5 объема на 1 объем суспензии); осадки стандартного конуса готовой массы 4—5 см; уплотнение массы производилось на лабор. вибростоле систе-

мы Десова; тепловлажностная обработка в автоклавах по режиму 2—8—2 при 8 атм. Образцы высушивались при 110° до постоянного веса. При об. в. 500 кг/м<sup>3</sup> прочность образцов 15—20 кг/см<sup>2</sup>, при об. в. 900 кг/м<sup>3</sup> — 100 кг/см<sup>2</sup>. Е. Миропольская

5K402. Бетон для строительства ядерного реактора. Reichard K. A. Beton für den Reaktorbau. «Techn. Mitt.», 1960, 53, № 2, 41—47 (нем.).—См. также РЖХим, 1960, № 19, 78214.

5K403. К вопросу об измерениях напряжений и деформаций бетона. Чиж А. Н. «Изв. Тбилиск. н.-и. ин-та соор. и гидроэнерг.», 1960, 12 (46), 218—222

5K404. Шлакобетон для нижнего слоя бетонных покрытий. Рубан Ф. И. «Автомоб. дороги», 1960, № 8, 15—16.—С целью установления возможности использования шлакобетона из топливных шлаков для нижнего слоя бетонных покрытий в лабор. условиях испытаны 5 партий образцов шлакобетона на 3 видах топливных шлаков: топливном котельном антрацитовом (до 40 мм), топливном Каширской ТЭЦ, топливном паровозном до 40 мм и до 20 мм (приведены величины уд. и объемн. весов, пустотности, водопоглощения). Определялись пределы прочности при изгибе и сжатии, модуль деформации при изгибе и морозостойкость шлакобетона. Отмечается, что шлакобетон марки 75—100 при сжатии и 15—20 при изгибе, изготовленный из топливных котельных и паровозных шлаков с добавкой 20% кварцевого песка, может быть рекомендован для устройства нижнего слоя основания бетонных покрытий. М. Степанова

5K405. Производство опытной партии газослакобетона на Рижском цементно-песчаном заводе. Звиргада И. К. «Информ. сообщ. № 10. Ин-т стр-ва и архитект. АН ЛатвССР», 1960, № 10, 9 стр., илл.

5K406. Черепица из топливных активизированных шлаков. Ковтун И. П., Рябцева Ю. В., Денисенко З. Я. «Сб. тр. Южн. н.-и. ин-та пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 136—138.—Разработан состав шлаковой черепицы из активизированных доменных и топливных шлаков без цемента на извести или с расходом цемента 150 кг на 1 м<sup>3</sup> изделий. Шлаки должны содержать несгоревшего угля < 5% по весу. Для улучшения удобоукладываемости можно вводить сульфитно-спиртовую барду в кол-ве 0,5% от веса цемента и извести или омыленный пек, или дегте-изветковый пластификатор в кол-ве 0,5% к весу шлака. Изготовление черепицы производят в спец. матрицах на поддонах, с уплотнением массы вибропрессованием на станках в течение 30 сек. Для ускорения твердения черепица пропаривается на поддонах в пропарочных камерах по режиму: подъем т-ры до 80° 4 часа, прогрев при этой т-ре 4—12 час., остывание при герметически закрытой камере. Получаемая кровельная черепица по своим показателям удовлетворяет требованиям ГОСТа. Г. Герашенко

5K407. Стеновые материалы из активизированных топливных шлаков. Ковтун И. П., Рябцева Ю. В., Денисенко З. Я. «Сб. тр. Южн. н.-и. ин-та пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 108—111.—Активизация шлаков, т. е. мокрый помол их в бегунах, при небольших добавках извести, цемента и хлористого кальция, эффективнее сухого помола. Для активизации пригодны золы и шлаки любой структуры с содержанием несгоревшего угля < 10%. Длительность обработки смеси в бегунах с весом катка 4 т составляет 3—5 мин., при этом обеспечивается требуемая тонкость помола массы. Расход вяжущих на 1 м<sup>3</sup> р-ра: цемента 63—143 кг, извести 33—167 кг, для бетона этот расход снижается вдвое, образцы из р-ра и бетона морозостойки. Е. Миропольская

5K408. Производство золобетона для электростанции в Годонине. Namák L. Výroba popoľčkového betónu v elektrárni v Hodonine. «Stavivo», 1960, 38, № 9, 298—301 (словацк.; рез. чешск., нем., англ., франц.).—Описаны

свойства сырьевых материалов, оборудование и технология изготовления легких автоклавных бетонов на павести и золе-уносе.

5K409. Летучая зола в качестве заменителя части цемента в бетоне. Jirsák Miroslav. Léťavý popílek jako částečná náhrada cementu v betonu. «Inžen. stavby», 1960, 8, № 5, 193—197 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приводятся результаты лабор. испытаний образцов бетона, приготовленных на смеси из цемента и золы электростанций при соотношениях цемента к золе 2:1 и 3:1. Бетонная смесь с золой обладает лучшей обрабатываемостью при меньшем содержании воды и меньше расслаивается. Н. Сатуновский

5K410. Исследования уплотнения бетона. Walz Kurt. Untersuchungen über das Verdichten des Betons auf Rütteltischen in aufgespannten und lose aufgesetzten Formen. «Beton», 1960, 10, № 6, 270—272 (нем.).—Изучен процесс уплотнения бетонной смеси в зависимости от состава бетона, различных параметров вибрирования и направления колебаний, веса формы и способа ее установки на вибростол.

5K411. Вакуумирование бетона при сооружении монолитных каркасных конструкций. Farsky Rudolf. Vákuovanie betónu — metóda pre budovanie monolitických skeletových konštrukcií. «Stavba», 1960, 7, № 7, 198—201 (словацк.).

5K402. Вибрационное перемешивание бетонной смеси. Грушко И. М. «Автомоб. дороги», 1960, № 8, 17—18

5K413. О механизме виброперемешивания бетона. Файтельсон Л. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 6, 47—50

5K414. Поличастотное вибрирование бетонной смеси. Шмигальский В. Н. «Тр. Новосибир. ин-та низк. ж.-д. трансп.», 1959, вып. 17, 108—111.—Установлено, что наиболее целесообразным и практически осуществимым является режим работы поличастотной виброплощадки с частотами 3000 и 6000 кол/мин при возможности последовательного и одновременного воздействия нескольких частот.

5K415. Практическое применение вибрации в производстве сборного бетона. Wettern Eric F. The practical application of vibration to the manufacture of precast concrete products. «Cement, Lime and Gravel», 1960, 35, № 7, 200—208. Discuss., 209 (англ.).

5K416. О сроках перекрытия слоев бетона при укладке охлажденной бетонной смеси в летнее время. Цискрели Г. Д., Вербецкий Г. П. «Изв. Тбилиск. н.-и. ин-та соор. и гидроэнерг.», 1960, 12 (46), 194—197

5K417. Исследования, проводимые в лаборатории бетона Высшей технической школы в Норвегии. Bernhardt C. J. Betongforskning ved betonglaboratoriet. N. T. H. «Beton idag», 1960, 25, № 2, 23—27 (норв.; рез. англ.).

5K418. Исследования в области бетонов, проводимые в лаборатории испытания материалов в Бергене. Øjford Audun. Betongforskning ved Bergens materialprøveanstalt. «Beton. idag», 1960, 25, № 2, 30—31 (норв.; рез. англ.).—Основное направление исследовательских работ — влияние органич. примесей в заполнителях и условий твердения бетона на его свойства.

Из резюме автора  
5K419. Определение пригодности заполнителей для бетона. Hagerman Tor H., Roosaar Heino. Undersökningar av ballast för betong med avseende på risken för alkaliskelsyrareaktioner. «Nord. betong», 1960, 4, № 2, 119—141 (шведск.; рез. англ.).

5K420. Камнедробильная установка в Канаде. Trauffer Walter E. New \$ 1,000,000 Canadian crushed stone plant. «Pit and Quarry», 1960, 53, № 1, 96—99, 236 (англ.).—Описание установки производительностью 400 т/час фирмы Milton Quarries Limited в провинции Онтарио. М. С.

5K421. Песчано-гравийная смесь (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Вит-1959, вып. 1, 11-12

5K423. Гер-Н. С. (нем.).—Проводит-с размер-стиц шв-5K424. Полнотел-сation m-and Qual-116, 118-39553.

5K425. Стрелит-стеммел-25, № 2-5K426. Чества-С. А. Ди-32, № 3-53657.

5K427. ные по-Schleud-№ 25, 3-сведения-ства, в-Кратко-труб с-мернон-ния.

5K428. ячени-ности-1960, 3-франц-5K429. для п-Южн.-УССР-глия-метод-для п-терми-т-ре в-даль-в см-5K430. кирпич-Н. М.-стр-в-веден-чиван-от вл-тепл-эффе-пов-печи-Влад-3-5-кото-

5K421. Передвижная установка для обогащения песчано-гравийных смесей. Rytmus E. Pojizdná úpravná štěrkopříska. («Stavivo», 1960, 38, № 9, 310—313 (чешск.; реф. русск., нем., англ., франц.))

5K422. Крупный заполнитель из харьковской опоки. Виткуп А. Б., Яснобулка Х. Р. «Сб. тр. Южн. к.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 54—57. — Указаны возможности применения и преимущества перед обычными заполнителями.

М. С.

5K423. Разделение мелких фракций песка. Biege H., Schulze W. Die Korntrennung im Feinsandbereich. «Baustoffindustrie», 1960, 3, № 7, 127—129 (нем.). — Описана конструкция установки, позволяющей проводить разделение мелких фракций песка на зерна с размерами 0,1—1,0 мм и 1,0—3,0 мм и вымывание частиц пыли с размерами 0—0,09 мм.

М. Маянц

5K424. Новые методы классификации мелких заполнителей. Часть III. Golson C. E. Modern classification methods applied to fine aggregates. Part III. («Pit and Quarry», 1959, 52, № 4, 105—106, 110, 111, 113—114, 116, 118 (англ.)). — Часть II см. РЖХим, 1960, № 10, 39553.

5K425. Методы определения содержания влаги в строительном песке. Gjerv Odd E. Metoder til bestemmelse av fuktighet i betongsand. «Beton. idag», 1960, № 2, 36—42 (норв.; реф. англ.).

5K426. Дискуссия по статье Кордона «Оценка качества бетонной и растворной смеси». Markstad S. A. Discussion: Evaluation of concrete and mortar mixes by William A. Cordon. «J. Amer. Concrete Inst.», 1960, 32, № 3, 1387—1388 (англ.). — К РЖХим, 1960, № 13, 58657.

5K427. Центробежные бетонные трубы, улучшенные полимерами. Möller H. J. Kunststoff-modifizierte Schleuder-Betonrohre. «Bauwirtschaft», 1960, 14, № 25, 565—571 (нем.). — Популярное изложение общих сведений о полимерах (классификация, физ.-мех. свойства, влияние облучения, способы испытаний и пр.). Краткое описание способа изготовления центробежных труб с одновременным нанесением внутреннего полимерного слоя; перечень возможных областей применения.

Е. Штейн

5K428. Механические свойства и использование ячеистых бетонов в СССР. Pume D. Mechanické vlastnosti a použití pórovitých betonů v SSSR. («Stavivo», 1960, 38, № 9, 295—298 (чешск.; реф. русск., нем., англ., франц.))

5K429. О методике определения пригодности глины для производства керамзита. Пивень И. Я. «Сб. тр. Южн. к.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 43—50. — Изучалось вспучивание глины различных месторождений Украины, уточнялась методика испытания глины при оценке их как сырья для произ-ва керамзита. Установлено, что однократная термич. обработка образцов с внесением их в печь при т-ре вспучивания во влажном состоянии позволяет судить о вспучивании глины. Время выдержки при оптимальной т-ре составляет 10—15 мин. Диаметр образцов в сыром состоянии 10—15 мм.

Е. Миропольская

5K430. Получение керамзита из глины харьковских кирпичных заводов. Гришко А. Г., Дорошенко Н. М. «Сб. тр. Южн. к.-и. ин-т пром. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. УССР», 1959, вып. 2, 28—38. — Приведены результаты исследования способности к вспучиванию харьковских кирпичных глины в зависимости от влажности образцов, характеристики среды, режима тепловой обработки и других факторов. Наибольший эффект вспучивания был получен при обжиге образцов в предварительно нагретой до т-ры 1100—1200° печи с выдержкой при максим. т-ре в течение 10 мин. Введение добавок, в частности бурого угля в кол-ве 3—5 вес.%, позволило значительно снизить об. вес некоторых глины. Описан опыт изготовления опытных об-

разцов керамзитобетона в полув заводских условиях из сырья харьковских кирпичных з-дов. В качестве вяжущего применялась смесь извести и опоки. Оптимальное соотношение фракций заполнителя было принято следующим: 60 вес.% крупного (40—50 мм) и 40% мелкого (5—0,15 мм). Об. вес заполнителя составлял 600—800 кг/м³. Состав бетона был принят 1:3 (вяжущее: заполнитель). Изготовленные образцы подвергались термовлажностной обработке в пропарочной камере в течение 24 час. (выдержка при максим. т-ре 85° составляла 5 час.). Полученный керамзитобетон характеризовался прочностью 25—100 кг/см² и об. в. 950—1400 кг/м³.

Г. Масленникова

5K431. Аглопорит из лёссовидных суглинков Южного Казахстана. Нагорный А. И. «Казах. фил. хабаршысы. СССР қурылыс және архитект. акад., Вести. Казахск. фил. Акад. стр-ва и архитект. СССР», 1958, № 1—2, 64—71 (рез. каз.). — Приведены результаты изучения процесса произ-ва аглопорита. Для его изготовления использовались различные суглинки, хим. состав которых приведен. Описан минералогич. состав суглинков.

Г. Волков

5K432. Возможность получения пористых материалов из различных белорусских глин. Михалевич П. Ф., Ягвдик Н. К. «Сб. научн. тр. Белорусск. политехнич. ин-та», 1960, вып. 82, 126—136. — Исследование различных белорусских глин показало, что большинство из них пригодны для получения вспученного черешка при соответствующих добавках, т-ре и времени выдержки в печи. Наилучшее вспучивание показали глины, содержащие пониженное кол-во SiO₂ и значительные кол-ва окислов железа, карбонатов и щелочей. Хорошо вспучиваются глины со следующим гранулометрич. составом (в %): < 0,005 мм ~ 40, 0,25—0,05 мм ~ 25. Процесс вспучивания протекает наиболее эффективно при введении в зону высокой т-ры (1100—1250°) сырых образцов с формовочной влажностью, мин. предварительную термич. обработку. В качестве лучшей добавки рекомендуется нефть в кол-ве 0,5—2,0%.

Из резюме авторов

5K433. Использование коричневых бокситных шламов в качестве заполнителя для легких бетонов. Kábrt D., Matoušek M., Novák L., Vája Z. Odpadní hnědé bauxitové kaly nový druh kameniva pro lehké betony. («Stavivo», 1960, 38, № 8, 250—253 (чешск.; реф. русск., нем., англ., франц.)). — Приведены состав и свойства так называемых коричневых бокситных шламов (БШ) — отходов произ-ва глинозема методом спекания. Предлагается использовать БШ в качестве заполнителя при произ-ве строительных р-ров и легких бетонов как в чистом виде, так и с добавкой шлаков. Рекомендуется удалять из шламов Na₂O и вводить в состав р-ров CaCl₂.

Я. Сатуновский

5K434. Технология изготовления крупноразмерных изделий из пенобетона при использовании в качестве сырья промышленных отходов. Reinsdorf Siegfried. Technologie für Schaumbeton — Großplatten aus Industriefallstoffen. «Silikatechnik», 1960, 11, № 7, 327—330 (нем.). — Для изготовления пенобетона (ПБ) применяется песок крупностью 0—1 мм, в том числе частиц 0—0,2 мм желательнее 60—80%. Содержание SiO₂ должно быть > 70%, SO₃ < 1,5% и MgO < 2%. Рекомендуется добавление к песку легких гранулированных доменных шлаков крупностью 0—5 мм в кол-ве до 100% от веса песка. В качестве пенообразователя используется гидролизат роговой муки. ПБ может твердеть на воздухе и пропариваться при атмосферном давлении (цикл 16 час.). В первом случае целесообразно применение шлако-портланд-цемента, а во втором — портланд-цемента. Применение смешанных цементов не рекомендуется. Расход цемента для получения ПБ марки 50 с об. в. 1,3—1,4 кг/л составляет 280—310 кг/м³. При наличии в шихте шлаков необходимо вводить небольшое кол-во извести-пушонки. Для ускорения про-



цесса твердения возможно добавление до 1%  $\text{CaCl}_2$ . Величина усадки ( $U$ ) ПБ при работе на шлако-портланд-цементе и пропаривании составляет после 28 суток хранения на воздухе 1—1,8 мм/м, а при твердения на воздухе 0,65—1,2 мм.  $U$  увеличивается с повышением расхода цемента и песка, а также при добавлении  $\text{CaCl}_2$ .  $U$  пропариваемого ПБ на портланд-цементе затухает через 180 суток и равно 0,7—0,9 мм. При твердении на воздухе  $U$  значительно больше (до 1,2 мм), но затухает к 28 суткам. Влияние содержания песка не сказывается. Большая величина  $U$  не препятствует применению ПБ, так как увеличение  $U$  после 28 суток составляет всего 0,1—0,2 мм/м. Водопоглощение за 24 часа равно 15—20% по весу и капиллярный подсос за 60 мин.—до 14%. Обязательно применение водоотталкивающих штукатурок или покрасок.

Г. Копелянский

**5K435.** Пенообразователь на основе кислых смол. Podolan Jozef. Penotvorný prostriedok z kyslých živ. «Ropa a uhlie», 1959, 1, № 10, 303—304 (словацк.).—Предлагается новое пенообразующее средство, пригодное для получения газо- и пенобетона, приготовляемое следующим образом: 1 ч. пирокатехиновой смолы, 1 ч. кислых смол, получаемых при рафинировании минер. масел и содержащих 40—60% свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и некоторое кол-во измельченных отходов резины смешивают, нагревают до 200° и выдерживают при этой т-ре до прекращения выделения газа. Затем массу охлаждают, измельчают в порошок, растворяют в разб. щелочи и в таком виде используют для вспенивания силикатов.

Л. Седов

**5K436.** Обеспыливание и укрепление дорожных покрытий хлористым кальцием. Калганов С. А. «Автомоб. дороги», 1960, № 6, 24.—Для обеспыливания гравийных дорог и укрепления гравийных покрытий рекомендуется применять  $\text{CaCl}_2$  в виде водн. р-ров (20—30%-ной конц-ии), в виде дробленого материала или порошка. Описывается технология обработки гравийного покрытия указанным материалом.

В. Савельев

**5K437.** Об улучшении качества битумов. Михайлов В., Колбановская А. «Автомоб. дороги», 1960, № 6, 21—22.—Обзор.

Е. Ш.

**5K438.** Укрепление грунтов битумными эмульсиями и пастами. Истрובה Л. Н. «Автомоб. дороги», 1960, № 8, 10—12.—Отмечается, что битумные эмульсии и пасты можно рекомендовать в основном для укрепления легких грунтов: супесей и песков. Применение этих вяжущих для укрепления тяжелых суглинистых и глинистых грунтов неадекватно.

М. С.

**5K439.** Мешалки и смесительные установки для дорожностроительных материалов. Lenoch Hans. Mischer und Mischanlagen. «Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe», 1960, 11, № 8, 341—347 (нем.).

**5K440.** Каменноугольный порошок как поверхностноактивная добавка. Машин К. П. «Автомоб. дороги», 1960, № 6, 15—16.—Для устройства дорожной одежды на песчаных, пылевато-глинистых и глинистых грунтах предлагается предварительная обработка грунтов каменноугольным порошком при нагреве, что увеличивает силу сцепления битума с грунтом и дает более высокие показатели механич. прочности и водостойкости. Рекомендуется добавлять каменноугольный порошок в кол-ве: в песчаный грунт — 3% и в глинистый — 6%.

В. Савельев

**5K441.** Гидрофобные растворы. Teodorescu D. Mortare hidrofobe. «Rev. constructiilor si mater. constr.», 1960, 12, № 5, 244—246 (рум.; риз. русск., нем., франц., англ.).—Приведен краткий обзор способов приготовления и областей использования гидрофобных р-ров, приготовленных на песке, обработанном парафинистым мазутом (2—3% мазута от веса песка). Р-ры отличаются повышенной удобоукладываемостью, малой усадкой и водонепроницаемостью.

Из резюме автора

**5K442.** Автоматизация технологических процессов на асфальтовых заводах. Trauffer Walter E. Automation in asphalt plant includes: pre-set remonte aggregate blending, automatic dryer heat control, push-button batching and mixing. «Pit and Quarry», 1960, 53, № 3, 148—150, 155 (англ.).

**5K443.** Повышение качества асбоцементной черепицы. Лю Вэнь-бинь «Цзиньчжу цайляо гунье», Jianzhu cailiao gongye, 1960, № 12, 29—30 (кит.).

**5K444.** Бетонные работы. Том 1. Технология бетона. Часть 4. Упругость бетона. Bechyně Stanislav. Betonové stavitelství. 1. (díl). Technologie betonu. Sv. 4. Pružnost betonu. Praha, SNTL, 1959, 167 с., ил., 27 Кс. (чешск.).

**5K445.** Исследование условий и влияния режима охлаждения клинкера на свойства портланд-цемента с повышенным содержанием окиси магния. Астафский Л. Ю. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим. технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1960

**5K446.** Влияние щелочей цемента на стойкость бетона. Рояк Г. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1960

**5K447.** Установка для автоклавной обработки искусственных камней на основе извести. Fehrn Johannes v., Möllering Karl F. Anlage zum Härten von kalkgebundenen Kunststeinen in Dampf. Пат. ФРГ 1061676, 31.12.59.—Установка с несколькими последовательно включающимися автоклавами малого диаметра отличается тем, что автоклавы смонтированы на тележках, перемещающихся по замкнутому кругу по двум рельсовым путям, расположенным друг над другом. Автоклавы могут подниматься и опускаться с одного пути на другой с помощью гидродомкратов, установленных на концах нижнего пути, рядом с рельсами или между ними.

Г. Копелянский

**5K448.** Установка для получения гранулированного перлита. Ито Дзюндзи. Японск. пат. 312, 19.01.60.—Через загрузочное отверстие в верхней части печи измельченная порода поступает на перегородку из огнеупорного материала, имеющую наклон в сторону разгрузочного отверстия. Передвигаясь постепенно по этой перегородке, порода обжигается при 1000—1200° пламенем горелки, расположенной в верхней части печи. Охлаждение порошка происходит при помощи воды, непрерывно циркулирующей по трубам, проходящим под наклонной перегородкой, по которой движется порода. Приведена схема установки.

**5K449.** Состав для гидрофобизации каменной кладки и аналогичных поверхностей.—Vochtwerende samenstelling voor het bestrijken of verven van muren of dergelijke oppervlakten. [E. Euyckermans]. Бельг. пат. 559002, 8.04.60.—Рекомендуется смесь следующего состава (в кг): белый портланд-цемент 50, мел 10, асбест 3, известь 3, казеин 4, стиральный порошок 100 г, затворяемая обычной водой.

М. С.

**5K450.** Удаление талька из асбеста.—Werkwijze voor het ontalken van talkhoudende asbestvezels. [N. V. Elernit V/H Eerste Nederlandsche Fabriek van Asbest—Cementplaten «Martinita»]. Гол. пат. 89385, 15.11.58.—Для удаления талька рекомендуется промывать асбестовое волокно водн. р-рами растворимого стекла или казеина. Пример. 100 г асбеста обрабатывается 1000 л  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 4—6 л силиката Na с конц-ией 36° Bé. Тальк при этом выделяется в виде суспензии.

М. С.

См. также: Гидротермальные р-ции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с мусковитом и полевым шпатом 5B523. Освоение изделий из пластобетона 5П43

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## VI

Рефераты 5Л1—5Л608

№ 5

10 марта 1961 г.

### Л. ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

#### ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы Т. В. Кострама, З. Н. Нудельман, С. З. Тайц,  
Б. П. Фабричный

5Л1. Промышленная органическая химия. Реакции органического синтеза. 1—3 (Химия в 1959 г.). Ода Рёхэй. «Kagaku, Chemistry (Japan)», 1960, 15, № 1, 89—91; № 2, 173—176; № 3, 258—260 (японск.).—Предшущее сообщение см. РЖХим, 1961, 2Л1.

5Л2. Новые реакции в синтетической химии. Ода Носихира. «Kagaku, Chemistry» (Japan), 1960, 15, № 6, 492—493 (японск.).

5Л3. Ионообменные смолы (иониты) и их применение в органическом катализе. Исагульянц В. И. Тр. Моск. ин-т нефтехим. и газ. пром-сти, 1959, вып. 24, 286—297.—Разработан новый метод алкилирования фенола (I) олефинами в присутствии катионитов (КТ), исключающий необходимость промывания алкилата и образование сточных вод. При алкилировании I фракцией полимербензина (т. кип. 95—125°) эффективным оказался катионит КУ-2 (выход алкилата колич.), который использовался 12-кратно без заметного снижения активности. При алкилировании I фракцией диэобутилена (т. кип. 95—125°) в присутствии КТ не имеет места деструктивное алкилирование и деполимеризация олефина, не образуются полиалкилированные продукты и замещ. фенолы меньшего мол. веса. Показана возможность алкилирования I спиртами в присутствии КТ; при нагревании I с  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{ОН}$  при 165° образуется трет-бутилфенол. Разработан метод дегидратации первичных спиртов в присутствии КТ.

Е. Замбровская

5Л4. Применение поного обмена в нефтехимии. Yoshikawa Sadao. «Абура кагаку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists' Soc.», 1959, 8, № 11, 509—517 (японск.).

5Л5. Перспективы развития ведущих отраслей промышленности органического синтеза и высокополимерных соединений в Восточной Сибири. Яковлев К. А. В сб. «Развитие производств сил Вост. Сибири. Хим. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 24—38.

5Л6. Каталитический органический синтез. Ohta Nobuto. «Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem.», Japan, 1959, 17, № 11, 633—639 (японск.).—Обзорная статья.

Г. Д.

5Л7. Справочник по нефтехимическим продуктам.—Petrochemical handbook indexes.—«Petrol. Refiner», 1959, 38, № 11, 185—306 (англ.).—Алфавитный указатель нефтехимикалий с приложением списка

фирм, производящих соответствующие продукты.

А. Некрасов

5Л8. Основное направление в развитии нефтехимии. Kodama S. «Яусан, J. Sulfuric Acid Assoc.», Japan, 1960, 13, № 2, 36—44 (японск.).

5Л9. Изучение технологических процессов на нефтехимическом заводе. Cestoni D. J., Ringelman R. E., Olson L. R. Process engineering a petrochemical plant. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 5, 73—77 (англ.).

5Л10. Пропилен как сырье для промышленного органического синтеза. Messing Richard F., Bradley James W., Little Arthur D. Propylene sires industry's new hopefults. «Chem. Engng», 1960, 67, № 18, 60, 62, 64, 68, 70 (англ.).

5Л11. Промышленный способ получения бутадиена с катализатором Доу. Horbur R. J. Die Butadien- Erzeugung und das technische Verfahren mit dem Dow-Katalysator. «Brennstoff-Chemie», 1959, 40, № 12, 389—392 (нем.).—Доклад на 5 Международном нефтяном конгрессе, Нью-Йорк, 1959 г.

В. Щекин

5Л12. Экономический расчет влияния свойств растворителей на выделение 1,3-бутадиена путем экстракционной ректификации. Mervart Zdeněk, Křen Jaroslav, Loučka Pavel. Ekonomická rozvaha o vlivu vlastností rozpouštědel na izolaci 1,3-butadienu extrakční rektifikací. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 3, 132—135 (чешск.; рез. русск., англ.).—Дан технико-экономич. расчет влияния свойств р-рителей (смеси фурфурола с 4% воды, смеси ацетона с 18% воды и хлорекса) на выделение 1,3-бутадиена из фракции  $\text{C}_4$ -углеводородов путем экстракционной ректификации в полупромышленных условиях. Решающими показателями при расчете являются коррозионные и тепловые свойства р-рителей, а также растворимость в них жидких углеводородов. Наиболее выгодно применять смесь ацетона с 18% воды.

Из резюме авторов

5Л13. Гидрирование ацетилена в жидкой фазе. Щеглов Н. И., Сокольский Д. В. «Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР», 1959, 5, 97—104.—Изучалось гидрирование  $\text{C}_2\text{H}_2$  в р-рах 0,1 н. NaOH и 96%-ного спирта над катализатором (КТ) Pd на носителе ( $\text{CaCO}_3$ , силикагеле) при 2—80°, соотношениях  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2 = 1 : 1$ , 1 : 2 и 1 : 3 и объемной скорости 7—60 мл/мин. В присутствии Pd/ $\text{CaCO}_3$  повышение т-ры р-ции и использование спирта в качестве р-рителя увеличивает выход продуктов полимеризации и снижает выход  $\text{C}_2\text{H}_4$ , добавка 5% Pb снижает активность КТ и изменяет степень его избирательности, повышение конц-ии  $\text{H}_2$  увеличивает, а скорость подачи реагентов не влияет на





бромацетон (II), добавка  $TiCl_4$  приводит к образованию эвтектич. смеси II и гексбромацетона постоянного состава (3:2). В случае ацетондикарбоновой к-ты, а также I и  $VOCl_2$  аналогичная эвтектич. смесь образуется в присутствии  $HCl$ . Т. К.

5128. Пути применения касторового масла в органической химии. Ли Хуэй, Цзоу Цзи-лу. «Хуа-сюэ тунбао, Хуахуэ tongbao», 1960, № 5, 34—38 (кит.).—Обзорная статья. Рассмотрен состав касторового масла (KM), процесс выделения рицинолевой к-ты (I), получение азеланной и энантовой к-т окислением I, получение энантового альдегида и себаценовой к-ты из KM и применение перечисленных продуктов переработки KM в хим. пром.-сти. Библ. 36 назв.

А. Зонитат

5129. Метод определения активности винилацетата. Цзянь Чжи-чжэнь, Ван Гуан-цзю, Лю Лу-бинь, Ли Жун-фан. «Гаофэньцзы тунсюнь», 1959, 3, № 6, 372—373 (кит.).—Определение активности винилацетата (I) проводят измерением продолжительности индукционного периода (ИП). В пробирку с притертой пробкой и термометром помещают 10 г I и перекип бензоила (0,1%), в изотермич. условиях нагревают до 63°, т. е. до начала ИП, и определяют продолжительность ИП до начала собственно полимеризации, измеряя время, необходимое для повышения т-ры с 63 до 63,2°. Продолжительность ИП I 8—10 мин.

А. Зонитат

5130. О составе технологических газов сероуглеродного производства. Левит Р. М., Беляева В. С. «Хим. волокон», 1959, № 6, 58—59.—Приводятся данные по среднегодовому составу паро-газовой смеси сероуглеродного произ-ва. Пробы газов отобраны после конденсации и после масляной абсорбции (в об. %):  $CS_2$  24,6 и 12,8,  $COS$  12,0 и 13,6,  $H_2S$  42,8 и 49,4,  $CO_2$  7,7 и 8,7,  $CO$  4,8 и 5,6,  $N_2$  7,2 и 8,1, водяные пары 1,7 и 2,0 соответственно. Библ. 5 назв.

Г. Марголина

5131. Получение литийалкилов и их взаимодействия с органическими галогенидами соединениями. I. Получение литийорганических соединений. Terres Ernst, Felde Ursula vom, Hubbuch Klaus, Frank Hildegard, Meyer Wilhelm. Zur Kenntnis der Darstellung von Lithiumalkylen und deren Umsatz mit organischen Halogenverbindungen. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 2, 84—88 (нем.).—Литийалкилы (ЛА), содержащие 2—6 атомов C, получают известным способом из соответствующих алкилхлоридов и металлического Li в  $C_6H_6$ . К 56 г Li в 1200 мл  $C_6H_6$  в атмосфере  $N_2$  за 6—7 час. при перемешивании при т-ре не выше 25—30° прибавляют  $C_2H_5Cl$ , выдерживают 4—5 час., отфильтровывают LiCl в специальном приборе в токе  $N_2$  и из фильтрата получают  $C_2H_5Li$ , выход 40—45%, т. пл. 94—95° (разл.; из бzl.-гексан),  $d_{25}^{25}$  0,72. Аналогично синтезируют следующие ЛА (перечисляются т-ра р-ции в °C, ЛА и его выход в %): 50—55,  $C_3H_7$  Li 40—50; 80—90,  $C_4H_9Li$  70. Описан прибор для фильтрования ф-ров ЛА и приведены данные по упругости пара  $C_2H_5Cl$ ,  $C_3H_7Cl$ ,  $C_4H_9Cl$ ,  $C_5H_{11}Cl$  и  $C_6H_{13}Cl$  при разном давлении. Н. Бекасова

5132. Использование толуола как растворителя при окислении трет-бутилхроматом. Suga Taheya-ki. «Нихон кагаку дзасси, Nippon kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1959, 80, № 8, 948, А 76 (японск.; рез. англ.).—В противоположность тому, что сообщили Оппенгауэр и др. [Anales Assoc. Quim. Argentina 1949, 37, 246] и Рот (Пат. США 2758111, см. РЖХим., 1958, № 8, 27354), не приводившие эксперим. данных, показано, что толуол (I) не может быть использован в качестве р-рителя при окислении трет-бутилхроматом (II). Р-р II в I в смеси с  $CH_3COOH$  и  $(CH_3CO)_2O$  выдерживают 4 дня при 55° и 8 дней при 20°. I обрабатывают также р-ром II в  $CCl_4$  в отсутствие к-ты. В обоих случаях I окисляется II, получают бензойную к-ту, бензиллацетат, бензальдегид, ацетон,

изомасляный альдегид. Ацетон и изомасляный альдегид, вероятно, возникают при окислении трет- $C_4H_9OH$ . Авторы считают, что I является нежелательным р-рителем при указанном процессе.

И. Долгий

5133. Получение ускорителя вулканизации каучука из фурфурола. Сяо Цзянь, Ян Вань-юань. «Сянцзяо, Xiangjiao», 1959, № 11, 36—38 (кит.).—Ускоритель вулканизации каучука получают из фурфурола по схеме:  $C_4H_3OCHO + (NH_4)_2S_2 \rightarrow NH_4OHC_4H_3OCS_2$

$NH_4 + SnCl_2 \rightarrow NH_4Cl(C_4H_3OCS_2)_2Zn$  (I). 5 г фурфурола (т. кип. 158—159°,  $d$  1,16—1,17) растворяют в 75 мл разбавителя и при 60° медленно приливают 25 г  $(NH_4)_2S_2$ , выдерживают 3 часа, охлаждают до 20° и добавляют по каплям 10%-ный р-р  $CH_3COOH$  до слабодислой р-ции (до появления мути), выдерживают еще 1 час, осадок отфильтровывают, а к фильтрату добавляют 1 н. р-р  $ZnCl_2$  и получают I, который отфильтровывают, промывают водой и сушат при 40°. Изучено влияние концентрации  $(NH_4)_2S_2$ , pH, т-ры и времени на течение р-ции, описаны физ. свойства полученного соединения.

М. Богачихин

5134. Радиохимическое исследование реакции алкилирования бензола смесью газов. Коршунов И. А., Новоторов Н. Ф., Дубовская В. Н., Колмаков О. А., Пестунов Н. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1958, вып. 3, 640—643.—Исследована р-ция алкилирования  $C_6H_6$  пропанпропиленовой фракцией, один из компонентов которой содержал  $C^{14}$  поочередно в разных опытах. Установлено, что олефины наряду с образованием алкилбензолов участвуют в побочных р-циях деструктивного переалкилирования и конденсации. Парафины в тех же условиях не участвуют ни в процессах алкилирования, ни в побочных процессах.

А. Баталов

5135. Производство 1,3,5-ксиленола. Kuła Józef. Produkcja 1,3,5-ksylenolu. «Chemika», 1960, 13, № 5, 208 (польск.).—Предложен метод селективной экстракции 1,3,5-ксиленола (I) из ксилольной фракции с помощью  $NaOH$ . К фракции с т. кип. 216—223°, содержащей ~18% I, добавляют 25%-ный  $NaOH$  в кол-ве стехиометрич. 30%-ному содержанию I, смесь нагревают, перемешивают, охлаждают до 10—20°, отсасывают (или центрифугируют) выпавшие кристаллы, промывают холодным р-ром  $NaOH$ , переэкстракцируют из 20%-ного  $NaOH$ , разлагают соль 30%-ной  $HCl$  или  $H_2SO_4$ , нейтрализуют содой, органич. слой перегоняют, получая I с чистотой > 90% и выходом 42%.

А. М.

5136. Бензилирование ароматических углеводородов. Serres Carl Jr, Fields Ellis K. Benzyl-ation of arenes. «Preprints. Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc.», 1959, 4, № 3, 97—101 (англ.).—Излагаются результаты изучения р-ции бензилирования  $C_6H_6$ , хлорбензола, толуола, *n*-ксилола пятью различными арилхлоридами [бензилхлоридом (I), *o*-хлор-I, *n*-хлор-I, *m*-метил-I и  $\alpha,\alpha'$ -дихлор-*n*-ксилолом] в присутствии катализаторов амальгамы алюминия,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  и  $SbCl_5$ . Найдено, что наряду с дибензилбензолами образуется > 76—78% дифенилметанов. Показано, что в присутствии  $AlCl_3$  легко протекает р-ция дибензилирования дифенилметанов в  $C_6H_6$ . Библ. 9 назв.

Г. Марголина

5137. Синтез бензнафтона из  $\beta$ -нафтола. Шейн С. М. Ж. прикл. химии. 1959, 32, № 12, 2824—2825.—Изучено применение  $NH_4VO_4$ ,  $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  в качестве катализаторов при получении бензнафтона (I) конденсацией  $\beta$ -нафтола (II) с глицерином в 70%-ной  $H_2SO_4$  (14 молей на 1 моль II) в присутствии солей *m*-нитробензолсульфокислоты (окислитель). Приведены катализатор, выход I в %: —, 29;  $NH_4VO_4$ , 36;  $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , 46—48;  $Fe_2(SO_4)_3$ , 34—38. 700 г 70%-ной  $H_2SO_4$ , 50 г II, 15 г  $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$  и 90 г глицерина нагревают до 110° и прибавляют в течение 15 мин. 27 г *Na*-соли *m*-нитробензолсульфокислоты. Смесь нагревают до 138°, выдерживают при этой т-ре 30—40 мин.,

охлаждают, р-р отфильтровывают и выливают на смесь 1000 г 40%-ного р-ра NaOH и 3000 г льда при  $t_{\text{ре}} < 5^\circ$ . Осадок I отфильтровывают, промывают  $H_2O$  и сушат при  $50^\circ$ . Выход 31,2 г (47,5%). Продукт содержит 5%  $Fe(OH)_2$ . После кристаллизации т. пл. 152—153° (из сп.). И. Долгий

5138. Исследование окисления третичных углеводов в эмульсиях молекулярным кислородом. Кучер П. В., Юрженко А. И., Ковбуз М. А. В сб. «Окисление углеводов в жидкой фазе». М., АН СССР, 1959, 212—219. — Исследовалась скорость окисления жирноароматич. углеводов с третичным С (кумол, 1,1-дифенилэтан, 1-фенил-1-н-толилэтан, 1-фенил-1-н-кумилэтан) в водн. эмульсиях в зависимости от соотношения между кол-вами углеводорода и воды, pH среды и применяемого эмульгатора. Окисление проводилось в колбах при продувании через эмульсию  $O_2$  и перемешивании эмульсии при  $80^\circ$ , в водн. фазе содержалось 0,1 г-экв  $Na_2CO_3$  на 1 л, скорость окисления определяли по образованию гидроперекиси (ГП). Установлено, что с повышением pH водн. фазы или с увеличением соотношения водн. фазы к углеводородной начальная скорость образования ГП возрастает, присутствие эмульгаторов (пальмитат К, каприлат Na, лейканол) ускоряет окисление вследствие повышения растворимости  $O_2$ , углеводорода и ГП в водн. фазе, при этом некоторые эмульгаторы (некаль, аэрозоль ИВ) в начале окисления задерживают образование ГП, что авторы объясняют торможением этими эмульгаторами зарождения свободных радикалов путем распада ГП, при окислении эмульсий кумола с применением в качестве эмульгаторов катионзамещ. (К-, Li-, Na-,  $NH_4$ -, Н-) бентонитов окисление ускорялось К-, Li- и  $NH_4$ -бентонитом и замедлялось Н-бентонитом, скорость окисления кумола выше, чем 1,1-дифенилэтана, однако при дальнейшем увеличении мол. веса углеводородов скорость их окисления возрастает.

С. Розенфельд

5139. Синтез ацеталей в присутствии катионитов. Kulesza Janusz, Kowalski Antoni. Synteza acetalu wobec kationitów. «Zesz. nauk. Politechn. łódz.», 1960, № 31, 25—31 (польск.; рез. нем.). — Чистые ацетали с высоким выходом получают р-цией альдегидов и спиртов в присутствии катионитов. Смесь 50 г  $C_6H_5CHO$ , 153,9 г н-бутанола, 100 г  $C_6H_6$  и 50 г катионита пермунит РС кипятят (86—90°) при пониженном давлении, отгоняя воду, в течение 36 час., катионит отфильтровывают и промывают бензолом. Из фильтрата отгоняют р-ритель и перегонкой остатка получают 102 г (98%)  $C_6H_5CH(OC_4H_9)_2$ , т. кип. 145—147°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4735. Проводя опыты при атмосферном давлении и перемешивании сокращают время р-ции до 5—15 час. При получении диэтиловых ацеталей р-цию проводят без добавки азеотропного агента, отгоняя воду со спиртом и высаливая спирт  $CaCl_2$ . Аналогично получают  $C_6H_{13}CH(OC_4H_9)_2$ , т. кип. 132—140°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4261 и  $C_6H_{13}CH(OC_2H_5)_2$ , т. кип. 95—105°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4176.

А. Мышкин

5140. Синтез метил- и этилантранилатов. Kulesza Janusz, Podlejski Jerzy, Ciapa Michał. Synteza antranilanów metylu i etylu. «Zesz. nauk. Politechn. łódz.», 1960, № 31, 33—40 (польск.; рез. нем.). — Насыщенный 84,5 г HCl (газа) р-р 137,1 г антраниловой к-ты (I) в 685 мл  $CH_3OH$  или  $C_2H_5OH$  кипятят 5 час., отгоняют спирт, нейтрализуют остаток 20%-ным  $Na_2CO_3$  до pH 7,5, экстрагируют бензолом и перегонкой в вакууме получают 98,3 г метилантранилата,  $n_D^{20}$  1,5847, или 102,4 г этилантранилата,  $n_D^{20}$  1,5649. В р-ции можно использовать солинокислук I, полученную действием 5 ч. 7%-ной HCl на 1 ч. I, т. пл. 189—190°, выход 92%.

А. Мышкин

5141. Получение перекиси водорода автоокислением многоатомных гидроксидов. Историческое развитие. Schickh O. v. Herstellung von Peroxyden

durch Autoxydation. Geschichtliche Entwicklung. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, 32, № 7, 462 (нем.). — Краткий обзор с перечислением эксплуатирующихся и строящихся в различных странах установок по получению  $H_2O_2$  методом автоокисления алкилантрагидрохинона. Библ. 9 назв.

Б. Энглан

5142. Перекись водорода как сырье для нефтехимии. Sherwood P. W. Wasserstoffperoxyd über petrochemische Rohstoffe. «Chem.-Ingr.-Techn.», 1960, 32, № 7, 459—461 (нем.; рез. англ., франц.). — Приводится схема и описание установки получения  $H_2O_2$  из алкилантрахинона, а также общая характеристика метода получения  $H_2O_2$  путем частичного окисления изо- $C_3H_7OH$ . По первому методу 2-алкилантрахинон (I) восстанавливают в антрагидрохинон, который самопроизвольно окисляется в I и  $H_2O_2$ . Частичное окисление изо- $C_3H_7OH$  проводят в жидкой фазе (90—140° и давл. 15—20 ат) или в паровой (350—500°). По первому методу получают 10—20%-ный водн. р-р  $H_2O_2$ , а по второму — 6—10%-ный, которые затем концентрируют и очищают.

Б. Энглан

5143. Внедрение в заводское производство способа получения капролактама. Matolcsy Kálmán, Zöllner Gyula, Nógrádi Mihály. Néhány üzemi tapasztalat kaprolaktámgártás üzemelésénél. «Magyar kém. lapja», 1959, 14, № 12, 472—475 (венг.). — Внесены усовершенствования в установку для производства капролактама, в частности, лопастная мешалка в экстракторе заменена турбинной, водород заменен воздухом при опрессовке аппаратуры для гидрирования фенола.

М. Коловертнова

5144. Ионизирующие излучения как инициатор окисления парафина. I. Drăguț A., Ioanid C., Drimul I., Stoian D., Dumitrescu P. Radiațiile ionizante, inițiator al reacției de oxidare a parafinei. «Rev. chim. (RPR)», 1960, 11, № 5, 270—275 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.). — Описание опытной установки облучения парафина при помощи продуктов расщепления из атомного реактора. Приведены результаты окисления предварительного облученного парафина, условия работы источника облучения и данные по определению поглощенной энергии в проведенных опытах. Библ. 10 назв.

Из резюме авторов

5145. Полузаводские установки в промышленности органического синтеза. Colin Philip G., Gillin James. Organic pilot plant operations. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 9, 71—76 (англ.).

5146. Применение фурфурола для производства а-фурancarбоновой кислоты и ее производных. Га Цзы-лян. «Хуасюэ тунбао, Huaxue tongbao», 1960, № 1, 32—33, 50 (кит.).

5147. Химическая технология. Органическая химия. Том 2. Daniel Helmut, Hesselbarth Rüdiger. Technologie der chemischen industrie. Bd 2. Organische Chemie. Leipzig, Fachbuchverlag, 1960, 211 S., ill., 6.80 DM (нем.).

5148. Способ синтеза различных органических соединений из метана. Procédé de synthèse de divers composés organiques à partir du méthane. [Eulampio Slatineanu]. Франц. пат. 1168051, 4.12.58. — Способ основан на смещении термодинамич. равновесия сильно эндотермич. р-ции  $CH_4 + C$  из твердой или жидкой фазы посредством сильно экзотермич. р-ции  $(CH_4 + C_2H_2 \text{ или } CO)$ . Дипольный момент у  $CH_4$  возникает под влиянием давления,  $C_2H_2$ , CO. Катализаторами (КТ) процесса являются органич. соединения Si, в частности  $(C_2H_5)_2SiO_3$ , а также безводн.  $BeBr_2$  и  $BeF_2 \cdot AlF_3$ . В качестве твердой или жидкой фазы, служащей источником С, применяют каменный уголь, сажу, карбиды ( $CaC_2$ ),  $CaCN_2$ , тяжелые минер. масла (мазут), нефть и т. п. В зависимости от условий процесса и характера КТ и исходных в-в получают различные продукты — алифатич. насыщ. или ненасыщ.

wicklung.  
)—Крат-  
щихся и  
по полу-  
трагидро-  
3. Англия  
нефтехи-  
über rei-  
1960, 32  
иводится  
из алки-  
тика ме-  
кисления  
трахинон  
который  
частично  
азе (90—  
500°). По  
р-р H<sub>2</sub>O,  
концент-  
3. Англия  
но спосо-  
almán,  
ányi úze-  
nél. «Ma-  
(венг.).—  
произ-ва  
ка в эк-  
ен возду-  
ирования  
вертнова  
инициатор  
nid G.  
P. Radia-  
a paraf-  
75 (рум.;  
опытной  
продук-  
риведем  
ученного  
ия и дав-  
в прове-  
е авторов  
ленности  
Gillin  
n. Engng  
одства о-  
ых. Гэ  
аю», 1960.  
ская хл-  
rth Rū-  
e. Bd 2  
g, 1960.  
ских со-  
divers  
Eulampin  
соб осно-  
я сильно  
жидкой  
(CH<sub>4</sub> +  
озникает  
агатора  
ия Si, в  
BeBr<sub>2</sub> и  
азы, слу-  
уголь, с-  
р. масла  
рвий про-  
ают раз-  
енасыщ.

углеводороды нормального или изостроения (последние обладают высоким октановым числом), ароматич., азотсодержащие (нитрилы, амины) и кислородсодержащие (кетоны, амиды) соединения. Установка состоит из газометра, из которого смесь CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> или CH<sub>4</sub> + CO подают компрессором в сепаратор (с охлаждающим внутренним змеевиком), в котором она смешивается с газообразными продуктами р-ции (из предыдущего цикла), продукты конденсации выводятся из сепаратора, а газы (CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> или CH<sub>4</sub> + CO) подаются циркуляционным насосом в содержащий твердую или жидкую фазу автоклав после прохождения через теплообменник, через который проходят по пути к сепаратору горячие газообразные продукты р-ции из автоклава. В автоклав, содержащий сажу, подвергнувшую спец. обработке, и КТ, нагнетают компрессором в 1 час при постоянном давлении смесь 60 м<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> и 25 м<sup>3</sup> CO. За 24 часа получают 1342, 6 кг (56,94 кг/час) легких углеводородов изостроения, в основном с пространственным расположением боковых цепей вокруг 1 центра симметрии. Я. Кантор

5149. Способ каталитического дегидрирования углеводородов и их производных. Mills George Alexander, Weller Sol W., Wright Leon W. Process for catalytic dehydrogenation of hydrocarbons and their derivatives. [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2854492, 30.09.58.—При пропускании парафинов, нафтен и других алициклич. углеводородов, имеющих 3—6 атомов С, над катализатором (КТ) дегидрирования, представляющим собой смесь одного или нескольких щел. и или щел.-зем. металлов (М) с гидридами (ГД) соответствующих М (берут избыток ГД), с объемной скоростью 0,2—4 объема на 1 объем КТ в 1 час, при 450—600°, при давлении H<sub>2</sub> > 1,2 · 10<sup>-5</sup> ат получают моно-, ди- и полиолефины. Смесь М и ГД получают парг. гидрированием М, механич. смешением мелкоизмельченного М с измельченным ГД или вакуумированием ГД в течение длительного периода времени при 200—300°. Циклогексан (I) подают в систему с помощью инертного газа-носителя (гелия, который барботирует через I при ~30°) со скоростью 0,2 объема жидкого I на 1 объем КТ (смесь металлич. Ва и BaH<sub>2</sub>, полученная вакуумированием BaH<sub>2</sub> в течение 1 часа при ~300°) в 1 час. При 300° образуется 32% ароматич., при 400°—96,5% ароматич. и при 475°—около 98%. При дегидрировании изобутана и I над КТ, содержащим индивидуальные ГД (CaH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>), получают низкие выходы продуктов р-ции. При помещении КТ на носитель активность его возрастает в 3 раза. Для получения такого КТ растворяют М, напр. Са или Ва, в жидком NH<sub>3</sub> или органич. амине (в частности, этилендиамина), импрегнируют этим р-ром носитель, после чего гидрируют H<sub>2</sub>. И. Дорман

5150. Метод инициирования процесса дегидрирования. Kearns William J. L. Method of starting up a dehydrogenation process. [Polymer Corp. Ltd.]. Пат. США 2911453, 3.11.59.—Для инициирования р-ции дегидрирования моноолефинов, имеющих не < 4 атомов С в олефиновой цепи (напр., n-бутилена в бутадие-1,3), применяется новый катализатор (КТ)—Ca-Ni<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде таблеток, содержащих графит. Чтобы поднять т-ру такого КТ до т-ры дегидрирования, через него пропускают воздух при максим. т-ре ~315°, когда т-ра КТ достигает 110—205°, прерывают подачу воздуха и пропускают перегретый пар при 205—760° для нагрева слоя КТ до 480—620°, после чего в пар добавляют определенные кол-ва O<sub>2</sub>-содержащего газа для окисления графита и нагрева КТ до т-ры дегидрирования. Библи. 3 назв. Г. Марголина

5151. Способ непрерывной термической обработки жидких органических веществ или их смесей и разделение образующихся при этом жидких или жидких и газообразных продуктов. Kröper Hugo, Platz Rolf. Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Be-

handlung flüssiger organischer Stoffe oder deren Gemische und Trennung der dadurch entstandenen flüssigen oder flüssigen und dampfförmigen Produkte. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1029378, 16.10.58.—Способ термич. обработки (перегонки) в-в, легко полимеризующихся при повышенной т-ре, или в-в (углеводородов), термич. расщепление которых обычно сопровождается значительным осмолением, как, напр., при получении изопрена из дипентена или бутадиена и этилена из циклогексана, состоит в нагревании указанных в-в в горизонтальном трубчатом реакторе (РТ), частично или целиком (предпочтительно на уровне 2/3 высоты) наполненном насадкой, напр. из керамич., стеклянных или металлич. колец, и снабженным внутренним (в слое насадки) или/и наружным обогревом, причем образующиеся пары и газы поступают в обратный холодильник (ОХ), установленный на одном из концов РТ вблизи ввода исходной смеси (лучше вводить через ОХ). В ОХ пары и/или газы частично или полностью конденсируются. Выходящие через ОХ пары или/и газы сжижают, а в части РТ, находящейся вблизи ОХ, отделивают низкокипящие жидкие в-ва, а высококипящие, в особенности смолообразные компоненты, удаляют из РТ через отверстие, далеко отстоящее от ОХ. Приведены 2 схемы РТ. В этом аппарате получен из дипентена изопрен 99,5%-ной чистоты. Приведено несколько примеров, подтверждающих преимущества аппарата. Я. Кантор

5152. Реакции ацетиленида натрия с галоидальными. Rutledge Thomas F. Reactions of sodium acetylide with alkyl halides. [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2846491, 5.08.58.—Алкины-1 получают взаимодействием галоидалькилов (5—8 час.) в отсутствие влаги при 25—50° и CH≡CNa (I) с диаметром частиц < 25 м (< 5 м) в р-рителе [N,N-диметилформамид (II), N,N-диметилацетамид, трис-N,N-диметилтриамид фосфорной к-ты или смесь этих в-в]. Р-ритель можно разбавлять инертными в-вами с т-рой кипения больше т-ры р-ции (ароматич. углеводородами, алкиловыми и диалкиловыми эфирами гликолей и полгликолей). Дисперсию 0,25 моля Na в ксилоле добавляют к 300 мл сухого ксилола, нагревают до 100°, пропускают сухой очич. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (~2 час.) при ~100° (до прекращения выделения H<sub>2</sub>) и охлаждают до ~20°, получают I с диаметром частиц < 5 м, который после фильтрования и сушки в вакууме суспендируют в 400 мл р-рителя, нагревают до 50° и обрабатывают (20 мин.) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br (III). Приведены выходы полученного гексина-1 (IV) в зависимости от молярного соотношения I и III, общего объема р-рителя, об.% II, продолжительности и т-ры р-ции. IV получен при соотношении I:III = 1:1,25, общем объеме р-рителя 480 мл на 1 моль I (37,5 об.%), т-ре р-ции 25—35° и продолжительности ее 8 час. с выходом 81 мол.%. Я. Кантор

5153. Способ получения винилацетилена димеризацией ацетилена. Strnad František, Kovářík Bohuslav. Způsob výroby vinylacetylenu dimerizací sčehylenu. Чехосл. пат. 87682, 15.10.58.—Винилацетилен (I) получают димеризацией CH≡CH в присутствии катализатора (КТ) Ньюланда, содержащего 1—50% (в расчете на Cu в КТ) Со или Ni в активной форме. CH≡CH пропускают со скоростью 150 л/час через 1 л КТ, состоящего из 430 г CuCl, 280 г NH<sub>4</sub>Cl, 700 г воды и 5 г конц. HCl. Т-ра процесса 75—80°. Получают в среднем 58% I и 35% дивинилацетилена (II). При добавке к КТ 1, 2 и 5% Со получают I и II с выходами соответственно 61 и 32%, 68 и 25%, 84 и 16% (остальное CH<sub>3</sub>CHO). КТ не загрязняется смолами, имеет значительно больший срок службы и работает в широком интервале т-р (лучше всего при 50—90°). А. Мышкин

5154. Получение аллилазещенных производных ацетилена. Kurtz Peter. Verfahren zur Herstellung



allylsubstituierter Acetylenverbindungen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1048909, 16.07.59.—В дополнение к пат. ФРГ 1007767 (см. РЖХим, 1958, № 22, 74854) указанные соединения получают непрерывным методом, причем на различных стадиях процесса в цикл вводят соединения  $\text{Cu}^{+1}$  в водн. среде и обрабатывают  $\text{C}_2\text{H}_2$  с последующим действием на образовавшийся ацетиленид  $\text{Cu}$  галоидопроизводным аллилового ряда. Смесь 5 л  $\sim 8\%$ -ного р-ра  $\text{NaCl}$ , 150—200 г  $\text{CuCl}$  в 100 мл конц.  $\text{HCl}$  в  $\sim 5$  г тонкоизмельченной  $\text{Cu}$  нагревают до 60—70° в атмосфере  $\text{N}_2$  подают в колонну, заполненную кольцами Рашига, из которой р-р стекает в реактор, одновременно в реактор из мерника непрерывно подают 40%-ный  $\text{NaOH}$ , поддерживая рН среды 9—10, и пропускают  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Когда поглощение  $\text{C}_2\text{H}_2$  заканчивается, в реактор загружают аллилхлорид (I). В среднем за 1 час при скорости циркуляции  $\text{C}_2\text{H}_2$  30—40 л/час вводят 6—7 л свежего  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 17—18 г I, 24—25 мл р-ра  $\text{NaOH}$  и получают 12—13 г продукта, который очищают перегонкой. Выход аллилацетилена 70—80%, т. кип. 42—44°/755 мм,  $n_D^{20}$  1,4090—1,4110, и диаллилацетилена, т. кип. 38—39°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4595. Аналогично получают металлилацетилена, выход 65—80%, т. кип. 68—71°/753 мм,  $n_D^{20}$  1,4210—1,4230, и диметаллилацетилена, т. кип. 69—71°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4660. К. Смирнов

5155. Способ внутримолекулярной перегруппировки галоидированных углеводородов. Goerrig Dieter. Verfahren zur intramolekularen Umlagerung fluorsubstituierter Halogenkohlenwasserstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1039503, 5.03.59.—Способ перегруппировки  $\text{CF}_3(\text{R})\text{CXR}'\text{R}''$  в изомерные соединения общей ф-лы  $\text{CF}_3(\text{R})\text{CXR}'\text{R}''$  [ $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ,  $\text{R}$  и  $\text{R}' = \text{H}$  или галоид ( $\text{R}'$  может быть атомом  $\text{F}$  только в том случае, если  $\text{R} = \text{F}$ ),  $\text{R}''$  — атом галоида (кроме  $\text{F}$ ) или  $\text{H}$ ] обработкой  $\text{AlBr}_3$ , отличается тем, что исходное в-во растворяют в  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$  (I) и р-цию проводят при  $\sim 0^\circ$ . Р-ция весьма экзотермична. Выход составляет 99% при полной конверсии. Этим способом  $\text{CF}_3\text{BrCFClBr}$  (II) изомеризуют в  $\text{CF}_3\text{CClBr}_2$  (III),  $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$  (IV) — в  $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{BrCHCl}_2$  — в  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ ,  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  — в  $\text{CF}_3\text{CFBr}_2$ . К 200 г  $\text{AlBr}_3$  в колбе емк. 6 л при давл.  $\sim 100$  мм рт. ст. и  $\sim 0^\circ$  за 30 мин. прибавляют р-р 6 кг II в  $\sim 2$  кг I. Применяют очень мощный обратный холодильник, охлаждаемый твердой  $\text{CO}_2$ . Выход III  $> 99,8\%$ . Можно работать при обычном давлении и наружном охлаждении колбы до  $\sim 0^\circ$ , при прибавлении II в течение 1 часа выход III  $\sim 90\%$ . Р-р 6 кг IV в 2 кг I при давл. 100—150 мм прибавляют к 100 г  $\text{AlBr}_3$ . После замедления р-ции к смеси прибавляют еще 100 г  $\text{AlBr}_3$ , а после добавления всего р-ра IV — еще 100 г  $\text{AlBr}_3$ , затем смесь кипятят 10 мин. при 100—150 мм рт. ст. Получают  $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2$ , конверсия IV 98—99%. Б. Фабричный

5156. Дегидрогалондирование дугалондзамещенных продуктов присоединения галоида к винильным соединениям с целью получения моногалондзамещенного винила. Henschmann Charles. Procédé de déshydrohalogénéation des produits dihalogénés d'halogénéation additive des composés vinyliques en vue de l'obtention de produits vinyliques monohalogénés. Швейц. пат. 328421, 30.04.58.—Дугалондзамещенные продукты присоединения галоида к винильным соединениям дегидрогалондируют третичным основанием при уменьшенном давлении ( $< 200$  мм рт. ст.) и т-ре ниже т-ры кипения основания, но выше т-ры кипения получаемого моногалондзамещ. соединения, отгоняемого по мере образования. В колбу из стекла «спирекс» с дистилляционной колонкой, содержащую 1068 г хинолина, 6 г гидрохинона и 6 г  $\text{Cu}$  (порошок), приливают по каплям при нагревании до 96—98° в течение 960 мин. 608 г  $\alpha$ , $\beta$ -дихлорметилпропионата. Образующийся  $\alpha$ -хлорметилакрилат отгоняют, получают 522 г (97,5%), т. кип. 29—31,5°/11 мм. Ю. Васильев

5157. Полимеризация и получение монофторангетилена. Middleton William J. Monofluoroacetylene, polymers, and preparation. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2857366, 21.10.58.—Монофторангетилена получают термич. разложением монофтормаленинового ангидрида (I) при 300—1500° (400—800°) в кварцевой трубке, обогреваемой электр. муфель. Из 6 г I получают с колич. выходом  $\text{CF} \equiv \text{CH}$ , который вымораживают из продуктов р-ции в жидком  $\text{N}_2$  (т. заст. — 196°, т. пл. — 78°). I получают по следу-

ющей схеме:  $\text{CF}_2 = \text{CFCl} + \text{CH}_2 = \text{CCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2 - \text{C}(\text{Cl}_2) - \text{CF}(\text{Cl}) - \text{CF}(\text{II})$ , т. кип. 120—121°;  $\text{II} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CF} - \text{CF}_2$  (III), т. кип. 51,5—52°;  $\text{III} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (IV), т. пл. 154—155°;  $\text{IV} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{NaOOC} - \text{CF} = \text{CHCOONa} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (V), т. пл. 236—237°;  $\text{V} \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5}$ , т. кип. 162°. П. Гринберг

5158. Получение 1,1-дихлор-1-фторэтана. Prill Erhard J. Preparation of 1,1-dichloro-1-fluoroethane. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2894044, 7.07.59.—1,1-дихлор-1-фторэтан (I) получают контактированием смеси  $\text{CH}_3\text{CCl}_2$  (II) и безводн.  $\text{HF}$  (молярное соотношение 1:1—2) в паровой фазе с катализатором  $\text{SnF}_4$  на активированном угле (AU), при 60—125° (90—125°) и времени контакта 5—60 сек. (10—15 сек.). Реактор (РТ) представляет собой никелевую трубу (диам. 25,4 мм, длиной 1067 мм, объемом  $\sim 375$  мл), соединенную с одного конца с подогревателем и имеющую трубку, выходящую в воду холодильника, т-ра в подогревателе 100—115°, а в РТ, заполненном  $\text{AlF}_3$ , 97—100°. Смесь 514 г (3,85 моля) II и  $\text{HF}$  пропускают через РТ со скоростью 2,18 г-экв/час в течение 4 час, затем РТ продувают  $\text{N}_2$ . Выходящие реакционные газы пропускают через слой воды в холодильнике, охлаждаемом ледяной водой, через водяной скруббер, сушат и собирают в приемнике, охлаждаемом сухим льдом, основная часть продукта собирается в виде маслянистого слоя (МС) в холодильнике. Из 459 г МС выделяют следующие фракции (указаны т. кип. в °C, вес фракции в г,  $n_D^{20}$ ): 7—4, 2,0, —; 4—28, 4,0, —; 28—31,5, 1,3682; 31,5—65, 6,5, 1,3780; остаток 317 г (непрореагировавший II). Фракция, т. кип. 28—31,5°, содержит 96,5% II и 3,5% 1,1-дихлорэтилена (III). 29,9% II конвертировалось в I, 1,6% — в III, 0,8% — в 1-хлор-1,1-дифторэтан, выделено 62,8% непрореагировавшего II. Выход I 80,4%, считая на прореагировавший II.  $\text{AlF}_3$  получают обработкой 422 г безводн.  $\text{AlCl}_3$  безводн.  $\text{HF}$  в никелевом РТ в течение 20 час. Описанный метод паровозного фторирования II в I может быть использован для непрерывного способа получения винилдихлорфторида, где промежуточный продукт — I сразу подвергают пиролизу с превращением в винилдихлорфторид. И. Дорман

5159. Получение 1,2,3,4,5,6,6-гексахлоргексаэтриена-1,3,5 или 1,2,3,4,5,6,6-гексахлоргексаэтриена-1,3,5 дегидрохлорированием 1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексена-1. Roedig Alfred, Kierpert Klaus. Verfahren zur Herstellung von 1,2,3,4,5,6,6-Hexachlorhexatrien-(1,3,5) bzw. von 1,2,3,4,5,6,6-Hexachlorhexatrien-(1,3,5) durch Dehydrochlorierung von 1,2,3,4,5,6,6-Oktachlorhexen-(1). [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1044065, 6.05.59.—1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексен-1 (I) обрабатывают р-ром гидроокиси щел. металла в  $\text{CH}_3\text{OH}$  лучше при 0—10°, 307 г I в 750 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают, перемешивая, при 0—3° р-ром 111 г КОН в 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Выпавший 1,1,2,5,6,6-гексахлорэтриен-1,3,5 отфильтровывают и отмыывают водой от  $\text{KCl}$ . Получают 32 г (13%) продукта с т. пл. 98°. Фильтрат смешивают с 3 л воды, к эмульсии добавляют 200 г  $\text{KCl}$  и выделяют 206 г

фтороацетона.  
Pont de  
— Моно-  
00—800°  
муфелю.  
Н, кото-  
рному N<sub>2</sub>  
следую-

С(Сl<sub>2</sub>) —

— ССl =

II КМnO<sub>4</sub>

Н (IV),

ООНa →

V — I,

ринберг

Prill

coethane.

7.07.59.—

ованнем

соотно-

сн SnF<sub>4</sub>

° (90—

5 сек.)

трубу

375 мл),

и имею-

кта, т-ра

ом AlF<sub>3</sub>

пускают

4 час,

е газы

охлаж-

сушат

льдом,

асляни-

С выде-

°С, вес

8—31,5,

(непро-

содер-

9,9% II

1-хлор-

авшего

ий II,

езводи.

санний

т быть

ия ви-

дукт —

в вини-

Дорман

(84%) неочищ. продукта, перегонкой которого в высоком вакууме выделяют 188,5 г маслообразного 1,2,4,5,6,6-гексахлорена-1,3,5 или 1,2,3,5,6,6-гексахлоргексатриена-1,3,5, т. кип. 93—95°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,5915. Если р-р КОН в СН<sub>3</sub>ОН прибавляют к I при 35—37°, то выход 1,2,5,6,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 составляет 29,3%, выход маслообразного изомера 67%. Получаемые в-ва являются полупродуктами для синтеза средств, защищающих растения.

Б. Фабричный

5160. Использование газовых отходов производства винилхлорида для получения трихлорэтана. Wolkóber Zoltán, Thurzó György, Polyák Ottó. Eljárás triklóretán előállítására vinilklorid-gyártás hulladékgázainak felhasználásával. Венг. пат. 145863, 31.12.59.—Патентуется способ получения трихлорэтана (I) из газовых отходов произ-ва винилхлорида (II). Р-цию хлорирования проводят в двух реакторах (РТ) — жидкофазном и гетерогенном, наполненном материалом с большой поверхностью активности. Смесь 20 молей N<sub>2</sub> + 1 моль II и смесь 1,1 моля Cl + 1 моль N<sub>2</sub> поступают в жидкофазный РТ (70°), содержащий I, откуда через обратный холодильник в РТ, наполненный активированным углем (100—140°), выходящий из этого РТ газообразный продукт охлаждается в холодильнике до т-ры ≤ 20°, но ≥ 35°, 0,9 моля I в виде конденсата направляют в жидкофазный РТ, а N<sub>2</sub> выпускают в воздух. Приведена технологич. схема процесса.

С. Розенфельд

5161. Стабилизация хлорированных углеводородов. Copelin Harry B. Stabilization of chlorinated hydrocarbons. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2904600, 15.09.59.—Для предупреждения образования к-т при длительном нагревании хлорированных углеводородов (трихлорэтилена, перхлорэтилена) в процессе обезжиривания металлов к ним добавляют стабилизирующую смесь, состоящую из 0,001—1,0 вес. % эпоксида с 2—10 атомами С и 0,001—1,0 вес. % амида жирной алифатич. к-ты. 6 образцов трихлорэтилена с добавками стабилизаторов (0,2% диметилформамид (I), 0,2% окиси циклогексена (II), смесь 0,1% I и 0,1% II, 0,5% I, 0,5% эниклоргидрина (III), смесь 0,25% I и 0,25% III) нагревают 120 час., затем еще 30 час., после обоих периодов нагрева измеряют рН. Показано, что самое эффективное влияние оказывает введение смеси амида и эпоксида, рН стабилизированных составов 5—7. Вибл. 3 назв.

Г. Марголина

5162. Способ получения винилхлорида. Thurzó György. Eljárás vinilklorid előállítására. [Műanyagipari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145017, 15.06.59.—Патентуется способ получения CH<sub>2</sub>=CHCl, заключающийся в пропускании смеси C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и HCl над катализатором (КТ) HgCl<sub>2</sub>, содержащим в качестве промотора TiO<sub>2</sub> при 90—150° (100—130°). В реактор емк. 32 л, наполненный КТ (100 г 10%-ного водн. HgCl<sub>2</sub> и 200 г тонкодисперсного TiO<sub>2</sub> на 1 кг активированного угля), пропускают при 103—105° 1500 л/час газа, полученного парц. окислением CH<sub>4</sub>, содержащего 8% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 9% HCl, 20% CO, 3% CO<sub>2</sub> и 50% H<sub>2</sub>; конверсия C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>=CHCl 100%.

С. Розенфельд

5163. Органические бромиды. Pascoe Peter Francis, Lewkowitsch Phyllis Regina Elsa. Organic bromides. [Whiffen and Sons Ltd]. Англ. пат. 836653, 9.06.60.—Br-органические соединения получают при повышенных т-рах р-цией спиртов алифатич., жирноароматич. и циклопарафинового ряда с Br<sub>2</sub> в присутствии Р, S или с HBr в присутствии Zn, Cd, Al или их бромидов. При использовании S необходима начальная добавка небольшого кол-ва воды. К расплавленному *n*-C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>OH в атмосфере N<sub>2</sub> добавляют небольшой избыток красного Р и 1% Zn, смесь нагревают до 90—100° и при перемешивании в течение 3 час. добавляют теоретич. кол-во Br<sub>2</sub> (80% Br<sub>2</sub> добавляют за первые 2 часа), от полученной реакционной смеси отделяют масляный слой, охлаждают,

промывают 70%-ным спиртом, вновь отделяют масляный слой, обезбечивают его 4% угля, центрифугируют, удаляют следы спирта нагреванием при 50° и получают *n*-C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>Br, выход 83%, т. пл. <15°. *n*-C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>Br получают в присутствии 1% Zn и S с добавлением 0,5% воды.

А. Мышкин

5164. Способ уменьшения вспенивающей способности загрязненной серной кислоты при производстве этанола. Nakala Thomas H., Guyer Walter R. F. Treatment for reduction of foaming characteristics of contaminated sulfuric acid in ethanol production. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2849496, 26.08.58.—При синтезе этанола сернокислотной гидратацией C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> после стадии гидролиза из реакционной среды выделяют 45—50%-ную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, загрязненную С-содержащими соединениями, которые являются причиной сильного вспенивания к-ты, и концентрируют ее до 65—70%, затем промывают инертным маслом, снова концентрируют до ~90% дистилляцией в вакууме, насыщают SO<sub>2</sub> до 95% и рециркулируют на абсорбцию C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Для полного устранения вспенивания 95%-ную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают (150—280°) в течение 1—15 час. под давлением, достаточным для предотвращения закипания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в открытом стеклянном сосуде при перемешивании. Приведена технологич. схема.

И. Дорман

5165. Способ получения многоатомных спиртов, главным образом 1,2-пропандиола, из гекситов. Bertossa Giuseppe, Conradin Fritz, Giesen Johann. Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise von 1,2-Propylenglykol, aus Hexiten. [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. Швейц. пат. 344400, 31.03.60.—Многоатомные спирты, содержащие <6 атомов С, получают расщеплением с одновременным гидрированием гекситов при т-ре <220° (180—210°) и давлении H<sub>2</sub> 10—50 (20—30) ат в присутствии смешанного катализатора (КТ) (1—5% Cu и 20—24% Ni) на носителе (70—80% MgO). КТ получают обработкой водн. и р-ров этих солей (COOH)<sub>2</sub> и восстановлением H<sub>2</sub> при 400°. 500 мл 10%-ного водн. р-ра сорбита (рН 7,5) гидрируют 10 час. в присутствии 25 г КТ (2% Cu, 23% Ni, 75% MgO) при 210° и давл. H<sub>2</sub> 25 ат, перегонкой получают 32% CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)CH<sub>3</sub>, 20% CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (I), 10% (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> и 19% глицерина. Повышение т-ры до 220° увеличивает выход I на 10%.

Е. Бугеренко

5166. Способ синтеза спиртов. Procédé de synthèse des alcools. [Sinnova ou Sadic]. Франц. пат. 1166679, 13.11.58.—Насыщенные первичные спирты с 2—30 атомами С получают окислением очищ. насыщ. углеводородов (т. пл. 52—56°) при 140—200° (140—160°) воздухом или O<sub>2</sub> в присутствии 2—10% катализатора, растворимого в углеводородах и представляющего эфир C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>-спирта и минер. к-ты (HBO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>), и восстановлением полученной (при конверсии 60—80% исходных углеводородов) сырой смеси спиртов, к-т, эфиров и оксигенилов H<sub>2</sub> при 250—320° и 200—300 ат в присутствии CuO или Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Спирты экстрагируют из их смеси с углеводородами при помощи полярных селективных р-телей, а углеводороды рециркулируют на 1-ю стадию. В процессе гидрирования сырой смеси соединения со вторичной спирт. группой претерпевают дегидратацию с образованием двойной связи, которая потом насыщается H<sub>2</sub>. Очистка исходных углеводородов от ненасыщ. ароматич. соединений и S (необходимое условие повышенных выходов) производится H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (моногоидратом или с некоторым содержанием SO<sub>3</sub>), безводн. AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> под давлением или кристаллизацией с мочевиной. Через очищ. фракцию нефти с т. кип. 200—300°, состоящую главным образом из насыщ. углеводородов нормального строения, пропускают в присутствии 3 вес. % трибутилбората струю тонко распы-

ленного сухого воздуха со скоростью 300 л/час на 1 кг исходной фракции при т-ре, достигающей в конце р-ции 140—150°. Окисление прекращают при достижении кислотного числа 60 и числа омыления 110. При этом отгоняется 20% воды (от веса исходной фракции), увлекающей с собой летучие продукты окисления. Сырой светло-желтый продукт состоит из 28% свободных спиртов, 14% свободных к-т, 24% эфиров и 34% углеводородов. После восстановления  $H_2$ , как указано выше, получают смесь из 15% водорастворимых  $C_1$ — $C_8$ -спиртов, 50% жирных  $C_8$ — $C_{22}$ -спиртов и 35% насыщ. углеводородов, которые разделяют экстрагированием 80—90%-ным  $CH_3OH$ , полярными селективными р-рителями для спиртов или отгонкой углеводородов в виде азеотропич. смесей. В случае парафинов со средним мол. в. 350 разрыв молекул происходит около середины углеводородной цепи, что дает повышенные выходы  $C_{12}$ - и  $C_{16}$ -спиртов.

**5167. Получение димерных спиртов оксисинтезом.** Cull Neville Leverne, Aldridge Clyde Lee. Production of oxo dimer alcohols. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2862979, 2.12.58.—Для повышения выхода димерных спиртов (напр.,  $C_{16}$ - и  $C_{17}$ -спиртов из  $C_7$ -олефинов) и уменьшения высококипящих примесей (остаток) на 1-й стадии оксисинтеза продукты взаимодействия олефина с синтез-газом при  $\sim 177^\circ/245$  ат приводят в соприкосновение с катионитом дауэкс-30 (фенолметилсульфокислый сополимер), амберлит IR-120 (сульфированный стирол-дивинильный сополимер) или, лучше всего, амберлит IRC-50 (слабокислый метакрилат-дивинилбензолный сополимер с активными карбоксильными группами). Катионит может находиться в отдельной колонне, через которую снизу вверх в тех же примерно условиях (121—177°/35—210 ат) пропускают продукты р-ции (продолжительность пребывания в колонне от 15 мин. до 12 час.), затем либо вновь рециркулируют в 1-й реактор, либо направляют во 2-й реактор с тем же режимом т-ры и давления (приведены соответствующие технологич. схемы). Можно вводить в реактор олефин в смеси с катионитом или смешать продукты р-ции с катионитом и направить во 2-й реактор. Последующие стадии процесса (декоальтирование, гидрирование) протекают обычным образом. Приведены данные опытов, проведенных с  $C_7$ -олефином без катионита и с амберлитами IRC-50 и IR-120. В 1-м случае выход  $C_{16}$ — $C_{17}$ -спиртов достигал 3 вес.%, в присутствии катионитов 10,7—14,2 вес.% (в присутствии слабокислого IRC-50). Отработанный катионит регенерируют последовательной промывкой (в объемах катионита), 10,10%-ной  $H_2SO_4$ , 4 спирта, 2 эфира, 2 бензола и 2 петр. эфира и сушкой при 40°.

**5168. Разделение смесей пентаэритрита и дипентаэритрита.** Taylor Wallace E. Separation of mixtures of pentaerythritol and dipentaerythritol. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2820066, 14.01.58.—Водный р-р пентаэритрита (I) и дипентаэритрита (II), содержащий  $\geq 3$  ( $\geq 4$ ) вес. ч. I на 1 вес. ч. II (85:15—95:5), кипятят до получения р-ра с вес. соотношением I:II  $\approx 2,9:1$ , отделяют выпавший I, маточный р-р (MP) разбавляют горячей водой (70—100°) до получения насыщ. р-ра I + II, охлаждают до т-ры (60—70°) выпадения II (без соосаждения значительной части I) и образования MP с I:II  $\approx 3:1$ , который после отделения от выпавшего II рециркулируют на 1-ю стадию. Смесь 86% I и 14% II, полученную в результате р-ции  $CH_2O$  с  $CH_3CHO$  в присутствии  $CaO$ , смешивают с равным по весу кол-вом кипящей воды и р-р кипятят до повышения т-ры до 105,7°, периодически отделяя кристаллы I в обогреваемой центрифуге. Кристаллы I промывают в центрифуге 10 вес. % воды (90—100°) и сушат в печи при 90°. MP разбавляют 80 вес. % воды, используя промывные воды (ПВ)

от I, медленно охлаждают при перемешивании до 60°, оставляют на 2 часа, после чего центрифугируют (при 60°) и промывают кристаллы II 10 вес. % воды в центрифуге с плотной фильтровальной тканью, а MP вместе с ПВ повторно подвергают описанным операциям. Получен I высокой чистоты (содержит  $< 4\%$  II), т. пл.  $\sim 260^\circ$ . Приведена фазовая диаграмма растворимости смесей I + II при различных т-рах.

**5169. Получение диалкоксиналкилпроизводных димеров сопряженных олефинов.** Robinson Robert E., Nobis John F. Preparation of dialkoxy alkyl derivatives of dimers of conjugated olefins. [National Distillers and Chemical Corp.]. Пат. США 2867656, 6.01.59.—Исходные сопряженные диолефины с 4—8 атомами C обрабатывают при т-ре  $< 0^\circ$  (от  $-20^\circ$  до  $-50^\circ$ ) дисперсией щел. металла в алифатич. моноэфире (при соотношении O:C  $\geq 1:4$ ), ациклич. или алициклич. полиэфире, полученном замещением всех H-атомов оксигрупп полиалкоголя на алкилы ( $CH_3OCH_3$  или  $CH_3OC_2H_4OC_2H_5$ ), и полученные щел. изодимеры переводят под действием Cl-алифатич. эфира в смесь диалкоксиналкилпроизводных димеров. В реактор-измельчитель, содержащий 1200 г кремневой гальки и 150 г NaCl, после охлаждения до 50° при одновременном продувании  $N_2$  добавляют 800 г  $CH_3OCH_3$ , 88,3 г 50%-ной дисперсии Na в изоктане (содержащем 0,5% димеризованной линолевой к-ты) и 3 г терфенила и при  $-25^\circ$  вводят со скоростью 1,9 г/мин 1,9 моля бутандиена-1,3, дополнительно измельчают в течение 15 мин., обрабатывают 1,5 часа 2,5 моля  $CH_3OCH_2Cl$  при  $-40^\circ$ , растривают в течение 2 час., обрабатывают 250 мл  $CH_3OH$  при  $-60^\circ$  и оставляют до утра (для испарения эфира), после чего фильтруют (осадок полимеров выбрасывают), фильтрат экстрагируют n-гексаном, экстракт гидрируют над Pd (5%)/C при  $\sim 20^\circ/3,5$  ат и после отгонки гексана перегоняют в вакууме, получено 129 г (выход 67%) смеси диметоксидеканов, т. кип. 65—140°/0,3 мм, из которой дробной перегонкой в вакууме выделены в соотношении 1:2:1 1,10-диметоксидекан, т. кип. 165°/50 мм,  $n_D^{25} 1,4267$ , 2-этил-1,8-диметоксидекан, т. кип. 154°/50 мм,  $n_D^{25} 1,4280$ , и 2,5-диэтил-1,6-диметоксидекан, т. кип. 141—145°/50 мм,  $n_D^{25} 1,4277$ , идентифицированные по их ИК-спектру, окислительному расщеплению (конц.  $HNO_3$  при 40—45° в присутствии  $NH_4VO_3$ ) в соответствующие дикарбоновые к-ты и гидролизат, расщеплению (кипятием с конц.  $HJ$ ) в соответствующие гликоли (декандиол-1,10, т. пл. 69—71°).

**5170. Продукты конденсации оксидов олефинов с эфирами ортокислот.** Dermer Otis C., Slezak Frank Bier. Olefin oxide ortho ester condensation products. [Cities Service Research and Development Co.]. Пат. США 2867667, 6.01.59.—Соединения ф-лы  $RO(OA)_nCH[(OA)_n'OR'][(OA)_n''OR']$  (I), где  $A = C_2H_4$  или  $C_3H_5$ ,  $n = 1-4$ ,  $n'$  и  $n'' = 0-4$ , R — алкил с 1—5 атомами C, получают р-цией окиси этилена или пропилена с эфирами ортомуравьиной к-ты при 0—10° ( $\leq 0^\circ$ ) в присутствии  $\leq 0,5\%$   $BF_3$ . К р-ру 1,5 г  $BF_3$  в 300 г  $HC(O_2C_2H_5)_2$  (II) при охлаждении ледяной водой прибавляют при перемешивании 22 г  $(CH_2)_2O$  в 150 г холодного II со скоростью, при которой поддерживается т-ра смеси 3—6°, затем перемешивают 5 час. при охлаждении ледяной водой, нейтрализуют 25 г безводн.  $K_2CO_3$  в 30 мл воды, еще перемешивают 30 мин., добавляют 50 г безводн.  $Na_2SO_4$  и оставляют смесь (после дополнительного перемешивания в течение 15 мин.) до утра. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, отгоняют из фильтрата последовательно эфир, продукты разложения II и избыточный II и фракционируют остаток в вакууме на колонке Тодда. Получают 45 г  $HC(O_2C_2H_5)_2(O_2C_2H_4OC_2H_5)_2$ , т. кип. 112—117°/35 мм, 115—117°/36 мм,  $n_D^{20} 1,4060$ ,  $d_4^{20} 0,9270$ , и 10 г  $HC(O_2C_2H_5)_2(O_2C_2H_4OC_2H_4OC_2H_5)_2$ ,  $HC(O_2C_2H_5)_2(O_2C_2H_4OC_2H_5)_2$ , т. кип. 156—158°/35 мм, 157—159°/36 мм,  $n_D^{20} 1,4190$ ,  $d_4^{20} 0,9842$ , при более высоком содержании



ни до 60°  
трупу (при  
оды в пен-  
а МР вме-  
операциями  
II), т. ш.  
творимости  
Я. Кантор  
одных ди-  
Robert  
alkyl de-  
onal Distil-  
6.0150—  
атомами С  
р) диспер-  
при соот-  
пич. поли-  
омов окис-  
н CH<sub>3</sub>OC-  
евают под  
ксисалкил-  
н, содер-  
АСI, после  
увавши N<sub>2</sub>  
дисперсии  
изованной  
5° вводит  
3, допол-  
батывают  
рают в те-  
и —60°  
после чего  
, филь-  
труют над  
и гексана  
ход 67%)  
3 мм, из-  
делены в  
кип. 165°  
т. кип.  
токстек-  
ифициро-  
сеплене-  
NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)  
продлится  
протекую-  
Я. К.  
эфиров с  
Slezak  
ensation  
ment Co].  
RO(OA)<sub>2</sub>  
ли C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
атомами С  
на с эфи-  
в при-  
000 г HC  
и прибав-  
е холот-  
активна-  
при от-  
безводн.  
мин.), де-  
е (по-  
тепие Е  
омыняют  
од эфи-  
фракции  
а. Полу-  
12—117°  
и 10°  
(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>  
ержанн

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O в смеси образуется также смесь продуктов взаимодействия II с 3 молями (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), HC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, HC(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, обладающая т. кип. 140—158°/1 мм, 184—187°/36 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4208, d<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9905. Полученные аналогичным образом смеси изомерных продуктов р-ции II с 1, 2 и 3 молями окиси олефина обладали соответственно т. кип. 113—119°/36 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4040, d<sub>20</sub> 1,9123, т. кип. 151—153°/36 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4169, d<sub>20</sub> 0,9414 и т. кип. 172—179°/36 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4214, d<sub>20</sub> 0,9275. Получены также HC(OCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, т. кип. 172—174°/743 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4012, d<sub>20</sub> 1,004. Соединения ф-лы I применимы в качестве р-рителей, пластификаторов.

Я. Кантор  
5171. Способ получения эфиров 2,3-дихлордиолов. Guest Howard R., Stansbury Harry A., Jr. Esters of 2,3-dichlorodiols and process for their production. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2889359, 2.06.50.—Эфиры ф-лы R''CHGCClR'CH(OCOR), (I) (где R' — алкил с 1—7 атомами С, R'' = H или CH<sub>3</sub>) получают р-цией ненасыщ. диэфира ф-лы R''CH=CR'CH(OCOR)<sub>2</sub> (II) с эквивалентным кол-вом Cl<sub>2</sub> при т-ре от —20° до 50° (0—20°) в присутствии инертного р-рителя (галонированные олефины и парафины, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). II получают р-цией альдегида ф-лы RCH=CR'CHO с ангидридом (RCO)<sub>2</sub>O при т-ре от —20 до 100° в присутствии катализатора (KT) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·(COOH)<sub>2</sub>, 6,2 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 12,6 г (COOH)<sub>2</sub> растворяют в 44 мл воды при 60°, выпаривают досуха при давл. 30 мм и 80°, 2,0 г полученного KT растворяют в 260 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, при перемешивании и охлаждении добавляют 142 г кротонового альдегида (III) и затем еще 2330 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и 1252 г III в течение 5 час. при 25—30°, оставляют на 2 часа при 25°, КТ нейтрализуют 2,6 г CH<sub>3</sub>COONa и перегонкой в вакууме получают 1,1-диэтилсукцен-2, т. кип. 89°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4290, d<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,057. Аналогично получают II (указаны R, R', R'', т. кип. в °C/мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>20</sub><sup>20</sup>): CH<sub>3</sub>, H, 73/8, —, —; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, 80—82/8, 1,4221, 1,039. Р-р 205 г II (R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = H) в 400 г CCl<sub>4</sub> при перемешивании насыщают Cl<sub>2</sub> (газом) при 10—18° и после отгонки низкокипящих компонентов получают I (R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = H), выход 94%, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4600, d<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,368, мол. в. 251. Аналогично получают I (перечислены R, R', R'', выход в %, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, d<sub>20</sub><sup>20</sup>, мол. вес): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, H, —, —, 1,478, —; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, H, 94, —, 1,486, —; CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>3</sub>, 85, 1,4532, 1,268, 244; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, 74, 1,4580, 1,276, 220. I применяются в качестве пластификаторов виниловых смол, р-рителей, гербицидов.

И. Дорман  
5172. Получение альдегидов из первичных спиртов. Kamada Hideo, Kudo Shiro. Kēwa hакко котэ кабусики кайся). Японск. пат. 2208, 11.04.57.—Водный р-р, содержащий Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в молярном отношении 0,225:0,05:0,225, обрабатывают 0,25 моля (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, осадок отфильтровывают и нагревают 1 час при 350° для образования Cu-Zn-хромита. Последний наносят на асбест, помещают в реакционную трубку, нагревают до 200° и пропускают через трубку пары спирта с объемной скоростью 5. Получают CH<sub>3</sub>CHO, конверсия 30%. Аналогично из 2-этилгексанола получают 2-этилгексаль, конверсия 25%.

Б. Ф.  
5173. Превращение ацетиленовых соединений в ацетиленовые. Newman Melvin S. Conversion of ethynyl compounds to acetyl compounds. [The Ohio State University Research Foundation]. Пат. США 2853520, 23.09.58.—Соединения RC≡CR' (R и R' — атомы H, одинаковые или разные алкилы, алкенилы, арилы, алкилы и циклоалкилы) переводят в карбонильные соединения RCH<sub>2</sub>COR' и RCOCH<sub>2</sub>R' обработкой водой в присутствии сульфированной полистирольной смолы, в частности даукс 50 (I), активированной замещением части кислотных H-атомов на Hg<sup>2+</sup> [даукс 50 Hg<sup>2+</sup> (II)], для чего 100 г I (200—400 мсм) прибавляют к

1 г HgO в 5—10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ~15 раз декантируют водой и сушат сначала на воздухе, потом 2—3 дня в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. В присутствии неактивированных смол соединения RCH<sub>2</sub>C(R)OHC≡CR' изомеризуются в RCH=C(R)COCCH<sub>2</sub>R'. В качестве р-рителя используют воду и ее смеси с низшими спиртами, органич. к-тами и эфирами [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, диоксаном, тетрагидрофураном]. Кипячением (200 мин.) смеси 24,4 г октина-4, 80 мл CH<sub>3</sub>COOH, 8 мл воды и 20 г II и фракционированием нейтрализованного щелочью фильтрата после отделения II получено 22,5 г октана-4, т. кип. 63—70°/17 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4012, d<sub>20</sub> 0,9275. Аналогично получены: CH<sub>3</sub>CHO, оксидокетон, 1-ацетилциклогексен-1 (III), т. кип. 75—78°/8 мм, 1-ацетилгексанол-1, т. кип. 80—83°/7—8 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4695, 3-метил-3-оксипутанон-2, т. кип. 137—137,4°/750 мм, 10 г I прибавляют в р-р 10,8 г этилциклогексанола в 50 мл CH<sub>3</sub>COOH и 5 мл воды, кипятят 1 час, экстрагируют фильтрат (после охлаждения и отделения I) эфиром и после промывки водой и щелочью фракционируют экстракт. Получают 8,1 г (75%) III, т. кип. 83—87°/18 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4872. Аналогично получены 3-этилпентен-3-он-2, т. кип. 147—153°/750 мм, семикарбазон, т. пл. 198—200°, и 1-ацетил-2,2,6-триметилциклогексен-1(6), т. кип. 102—111°/21 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4804. Я. Кантор

5174. Регенерация метилэтилкетона. Luke Oren V., Jr., Ulvild George B., MacKenzie James S. Recovery of methyl ethyl ketone. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2862853, 2.12.58.—Метилэтилкетон (I) извлекают экстрактивной перегонкой с водой из смеси, содержащей 30—60% (безв. вес.) I, 5—20% низших алифатич. спиртов (СП), 10—60% сложных эфиров алифатич. к-т (СЭ), 1—5% низших алифатич. кетонов (АК) с 5 атомами С. Состав смеси дан в расчете на безводн. смесь. В ректификационную колонну (КЛ) вводят разделяемую смесь, в частности содержащую 43,4% I, 40,2% СЭ (напр., CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>), 15,8% СП (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 0,6% АК. Выше точки ввода смеси вводят воду в соотношении 1,5—4,0 ч. (здесь и далее вес. ч.) на 1 ч. смеси (в частности, 1,75 ч. воды на 1 ч. смеси), поддерживая в жидкой фазе ниже точки ввода конц-ию воды 25—60%, в частности 25,0%. Перегонку ведут при флегмовом числе 4—10. Сверху КЛ выводят водн. смесь I с СЭ при т-ре верха КЛ 72—75° (в частности, 73,5°) и т-ре куба КЛ 85—100° (в частности, 88°). Из куба выводят водн. р-р СП и АК, из р-ра можно далее отделить СП, а воду использовать для перегонки. Полученную смесь I и СЭ, содержащую 30—70% I и 30—70% СЭ в расчете на безводн. смесь, в частности 50,4% I, 42,0% СЭ, 5,6% воды, подвергают вторичной экстрактивной перегонке. Воду вводят выше точки выпуска смеси в кол-ве 10—60 ч. воды на 1 ч. смеси (в частности, 55,5 ч. на 1 ч. смеси) при конц-ии воды в водн. фазе 95%. Флегмовое число поддерживают 5. Т-ра верха КЛ 70—72°, куба 80—100°, в частности 70—71° и 97° соответственно. Сверху КЛ удаляют водн. р-р СЭ, снизу — смесь I и воды.

Н. Кульбевская  
5175. Окисл мезитила. Martin Alfred W. Mesityl oxide. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2827490, 18.03.58.—Окисл мезитила (I) высокой степени чистоты получают из ацетона (II), который подвергается альдольной конденсации с образованием диациетонного спирта (III) и последующей дегидратацией III, II, содержащий 99,5% II и 0,4% воды, вводят со скоростью 1,16 вес. ч. за 1 час в реактор, содержащий щел. катализатор [Ba(OH)<sub>2</sub> на перме или смесь извести, кизельгура, NaOH и Портланд цемента], при 30—35° и времени контакта 15 мин. Полученный продукт содержит 5—10% III, остальное, главным образом, II и <1% воды. Реакционную смесь вводят на 15-ю тарелку первой колонны (24 тарелки), работающей при т-ре в кубе 96—99° и наверху 55—56°. В куб колонны вводят 75%-ную H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> так, чтобы pH



**5J180. Насыщенные альдегиды.** Lacey Richard Norman. Saturated aldehydes. [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 816151, 8.07.59.—Альдегиды с этиленовой связью гидрируют  $H_2$  в паровой фазе при 100–200°, атмосферном или повышенном давлении в присутствии катализатора (КТ) — металлов Pt-группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) на носителе ( $Al_2O_3$ , MgO,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , уголь, силикагель, пемза). 1000 объемн. ч. MgO (размер частиц 6,4–3,2 мм), полученной кальцинированием магнезита, добавляют к 1000 объемн. ч. 5%-ной воды.  $Na_2CO_3$  и выдерживают 10 мин. при 100°, после чего носитель выделяют и сушат, материал с размером частиц 3,2 мм отбрасывают. В 7,98 вес. ч. воды растворяют 3,34 вес. ч.  $PdCl_2$  и 2,24 вес. ч. NaCl, добавляют 200 объемн. ч. ацетона, NaCl отфильтровывают и добавляют еще 400 объемн. ч. ацетона. К носителю добавляют 400 объемн. ч. притоголенного р-ра  $PdCl_2$ , 200 объемн. ч. ацетона, 30 объемн. ч. воды и кипятят 4 часа, жидкую фазу отбрасывают, пропитанный носитель (ПН) промывают водой (4 часа) со скоростью 25 объемн. ч. воды на 1 объемн. ч. ПН и оставляют на 16 час. в 1000 объемн. ч. 1%-ного водн.  $Na_2CO_3$ , промывают 1000 объемн. ч. воды, сушат и восстанавливают  $H_2$ , разбавленным  $N_2$  (скорость газового потока 300 объемн. ч. на 1 объем ПН в 1 час), причем, в каждые первые 5 последовательных получасовых периодов газовый поток содержит соответственно 5, 10, 20, 50 и 100%  $H_2$ . Готовый КТ содержит ~0,2 вес. % Pd на 1 объем носителя. Сырой кротонный альдегид (I) 94%-ной чистоты подают со скоростью 35 объемн. ч. в 1 час в испаритель, где он испаряется и смешивается с  $N_2$ , подаваемым со скоростью 20 000 объемн. ч. в 1 час. Смесь  $H_2$  и I пропускают при атмосферном давлении над 1000 объемн. ч. КТ при 140° в течение 1000 час. Конверсия I 90%. Через 50 час. гидрирования выход  $m-C_6H_5CHO$  95%, а выход газообразных побочных продуктов при этом составляет лишь 1,56%.

**5J181. Получение дикетена.** Lacey Richard Norman. Production of diketene. [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 800974, 3.09.58.—Дикетен (I) получают димеризацией кетена (II) в присутствии I и уксусного ангидрида (III) при 0–70° (10–40°); смесь пропускают через один или более последовательных димеризационных сосудов, снабженных мешалками и теплообменниками. Продукт димеризации удаляют и добавляют III, чтобы поддерживать его конц-ию >50% (60–70%). Максим. скорость конверсии достигается при сохранении конц-ии II в смеси ~4%. Полученную смесь пропускают через димеризационные сосуды с такой скоростью, чтобы конц-ия II падала до 0 в последнем сосуде. При конц-ии II 0,55–0,72 моль/л реакционной смеси и III до 70%, выход I доходит до 93%, в отсутствие III и при конц-ии II 0,83–0,96 моль/л реакционной смеси выход I 83,7–89,6%.

**5J182. Способ получения 2-метилпентанала-1.** Horváth Tibor. Eljárás 2-metil-pentanál-(1) előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145735, 15.12.59.—Патентуется способ получения 2-метилпентанала-1 (I) восстановлением 2-метилпентен-2-аля-1 (II) в присутствии Pd-катализатора (КТ) (5–10%) с выходом 75–80% в воде, ацетоне, тетрагидрофуране, этилацетате или в смеси их с водой. 50 г 10%-ной суспензии Pd, предварительно прогидрированного в смеси 2000 мл ацетона и 5 мл лед.  $CH_3COOH$ , перемешивают с 490 г II, после поглощения 1 моля  $H_2$  (116 л). КТ отфильтровывают, отгоняют ацетон, а фильтрат промывают водой и насыщают NaCl, выделившееся масло дополнительно экстрагируют водой, сушат  $Na_2SO_4$  и перегоняют, получают 404 г 79,2–98,5%-ного I, т. кип. 114–122°.

**5J183. Получение каротиноидов.** Isler Otto, Montavon Marc, Rüegg Rudolf, Zeller Paul.

Verfahren zur Herstellung von Carotinoiden. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 335660, 14.03.59.—Конденсируя ацетилен (I) с 8-(2',6',8'-триметилциклогексен-1'-ил)- (II) или с 8-(2',6',8'-триметилциклогексилден)-2,6-диметилтетрактриен-2,4,6-алем-1 (III) и с 4'-окси- или 4'-ацетоксизамещенным II или III и отщепляя 2 молекулы воды от полученного 4',8,11-триоксисоединения или его эфира с одновременной аллильной перегруппировкой, получают 15,15'-дегидрокритоксантин (IV) или эфир IV (V), являющиеся важными промежуточными продуктами в синтезе природных жирорастворимых красителей — критоксантина и его эфиров. Р-р 0,85 г Li в 400 мл жидкого  $NH_3$  насыщают сухим I, прибавляют при перемешивании в течение 20 мин. 27,8 г II в 100 мл эфира, размешивают 20 час. без доступа влаги, вносят в р-р небольшими порциями 16 г  $NH_4Cl$  и, дав аммиаку улетучиться, прибавляют 120 мл воды. Из эфирного слоя после сушки в вакууме получают 30 г 10-[2',6',8'-триметилциклогексен-1'-ил]-4,8-диметилдекактриен-2,6,8-ин-1-ола-3 (VI),  $\lambda$ (макс.) 280,5, 291 мμ (в петр.эф.). Р-р 30 г VI в 200 мл эфира добавляют по каплям при охлаждении льдом к р-ру  $C_2H_5MgBr$ , полученному из 5 г Mg, 20 мл  $C_2H_5Br$  в 200 мл эфира, и кипятят 1 час в атмосфере  $N_2$ , быстро прибавляют р-р 27 г 8-[2',6',8'-триметил-4'-ацетоксидициклогексен-(1')-ил]-2,6-диметилтетрактриен-2,4,6-аля-1 (VII) в 200 мл абс.  $C_6H_6$ , кипятят 3 часа и выливают в слабо разбавленную  $H_2SO_4$  со льдом. Верхний слой промывают водой, разб.  $Na_2CO_3$  с водой, сушат, после отгонки р-рителя получают сырой 1-[2',6',8'-триметилциклогексен-(1')-ил]-18-[2',6',8'-триметил-4'-ацетоксидициклогексен-(1')-ил]-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксидекагексен-2,4,6,12,14,16-ин-9. К р-ру последнего в 1050 мл  $CH_2Cl_2$  и 40 мл лед.  $CH_3COOH$  при -40° в течение 20 сек. прибавляют 41 мл 60%-ной  $HBr$ , энергично размешивают 1,5 мин. при -35°, добавляют 1050 мл воды и размешивают 3 часа при 0–3°С. Органич. слой промывают водой, сушат  $Na_2SO_4$ , отгоняют р-ритель, полученный в остатке сырой V встряхивают 12 час. в атмосфере  $N_2$  с 600 мл  $CH_3OH$ , 400 мл эфира и 60 г KOH, разбавляют 3 л воды и 400 мл эфира. Из эфирного слоя получают сырой IV,  $\lambda$ (макс.) 430, 458 мμ, который очищают на  $Al_2O_3$  и перекристаллизуют из  $CH_2Cl_2-CH_3OH$ . Приведены схемы получения исходных II и III, а также их окси- и ацетоксизамещенных, в частности VII.

**5J184. Способ получения аминоальдегидов.** Druey Jean, Huber Georg Leo. Verfahren zur Herstellung von Amido-aldehyden. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 344402, 31.03.60.—2-аминоальдегиды (AA) типа аминокислот и их соли получают р-цией 1-амино-2-кетон (1-аминокетоза) с  $NH_3$  или N-алкилированным, арилированным, алкилированным первичным или вторичным амином в р-рителе или без него при 20° или повышенной т-ре с последующим гидролизом образующихся иминосоединений. 1,2 г уксуснокислого D-изоглозамина обрабатывают 6 час. в автоклаве 30 мл жидкого сухого  $NH_3$  при 95–105° и давл. 36–39 атм. После испарения избыточного  $NH_3$  остаток растворяют в небольшом кол-ве 0,1 н. HCl, адсорбируют 30 г амберлита IR-120 (H-форма), быстро промывают водой и элюируют 50 мл 1 н. HCl, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в небольшом кол-ве воды и добавляют спирт, выпадают кристаллы D-глокозамина, выход 0,5 г. AA — ценные промежуточные продукты в органич. синтезе.

**5J185. Способ ацилирования органических соединений комплексами ацилборфторида.** Oláh György, Kuhn István. Eljárás szerves vegyületeknek acilborofluorid komplexekkel történő acilezésére. Венг. пат. 145777, 15.12.59.—Описан способ ацилирования органич. соединений комплексами борфторида, содержащими ацилкаттоны (пропионил-, бутирил-, хлорацетил-



и трихлорацетила) по схеме:  $(\text{RCO})^+ + \text{BF}_4^- + \text{R}'\text{H}^- \rightarrow \text{Ar}-\text{COR} + \text{HF} + \text{BF}_3$ , где  $\text{R}$  — алкил,  $\text{R}'$  — алифатич. или ароматич. радикал,  $\text{Ar}$  — арил. Р-цию проводят при  $t_{\text{ре}} < 0^\circ$  без р-рителя или в присутствии нейтр. р-рителя, без выделения промежуточно образующихся комплексов. М. Коловертнова

5Л186. Улучшения в процессе окисления органических соединений. O'Neill William Alexander, Taylor Arthur William Charles, Dean Fred. Improvements in and relating to a process for the oxidation of organic compounds. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 832995, 21.04.60. — Органические соединения окисляют газом, содержащим  $\text{O}_2$  и (или)  $\text{O}_3$ , в присутствии  $\text{Br}$ ,  $\text{HBr}$  или бромидов металлов в реакторе, содержащем на внутренней облицовке  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$  или их сплавы. Р-цию проводят в р-ре при  $50-300^\circ$  и атмосферном или повышенном давлении ( $> 200 \text{ атм}$ ). В процессе р-ции определены коррозионные свойства различных металлич. поверхностей. Через смесь, полученную окислением о-ксилола в р-ре  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и состоящую из 100 ч.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , 10 ч. фталового ангидрида, 5 ч.  $\text{NaBr}$ , 2 ч.  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1 ч.  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при  $150^\circ$  пропускают воздух со скоростью 10 л/час. Через 7 дней скорость коррозии поверхности реактора в мм/год определена для  $\text{Cu}$  и стали 2,8—3, для  $\text{Zr}$  0,18,  $\text{Ti}$  0,07,  $\text{Ta}$  0,0027, через 21 день для  $\text{Ti}$  0,006,  $\text{Ta}$  0. А. Мышкин

5Л187. Способ получения акриловой кислоты из ацетилена, окиси углерода и воды. Friedrich Herbert, Henkel Erich. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Acetylen Kohlenoxyd und Wasser. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. PFG 1042571, 23.04.59. — Акриловую к-ту (I) получают из  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и воды при  $100-250^\circ$  и давл.  $> 5 \text{ ат}$  в р-телях (тетрагидрофуран, диоксан, ацетон, бутиролактон, N-метилпириролидон) в присутствии  $\text{Ni}$ , лучше галогенидов  $\text{Ni}$ , и  $\text{Se}$  или  $\text{R}_2\text{SeX}$ ,  $\text{R}_3\text{SeX}$ , где  $\text{R}$  — алкил, циклоалкил, арил,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  [натр.,  $(\text{CH}_3)_2\text{SeJ}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$ , бис-( $\beta$ -хлорциклогексил)-селенидхлорид,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeBr}$ ] в кол-ве 0,1—2 ч. Се или его соединений на 100 ч. исходной смеси. В р-цию можно вводить  $\text{R}_2\text{Se}$  и  $\text{HX}$  или  $\text{X}_2$ . Применяют мелко-раздробленный Се в виде красной аморфной или серой металлич. модификации. Се можно осаждать на носитель — кремневой к-те или пемзе. Парц. давление  $\text{C}_2\text{H}_2$  в смеси 5—15 ат. В стальной какающийся автоклав (емк. 250 мл) помещают 80 ч. тетрагидрофурана, 40 ч. воды, 0,2 ч.  $\text{NiBr}_2$ , 1 ч. порошкообразного металлич. Се. В автоклав после продувки его  $\text{N}_2$  подают  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  (1:1) под давл. 15 ат. Автоклав нагревают до  $180^\circ$ , при этом давление возрастает до 35 ат. Смесь  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  подают в течение 12 час. через каждые 30 мин., поддерживая давл. 45 ат. Суммарное падение давл. 135 ат. Получают 110 ч. смеси, из которой отгоняют 25,5 ч. I. Подобным образом без добавления Се получают 95 ч. смеси, из которой выделяют 6,3 ч. I; с 1 ч. красного Се получают 101 ч. смеси, содержащей 16,0 ч. I. Аналогично получают (перечислены соединения Се, их кол-во в ч., кол-во реакционной смеси в ч., кол-во I в ч.):  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$ , 1, 118, 31,3 (при  $170^\circ$ );  $(\text{BrCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SeBr}$ , 1, 109, 19,6 (в ацетоне); бис-( $\beta$ -хлорциклогексил)-селенидхлорид, 1, 106, 18,9 (в ацетоне);  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , 0,5 и  $\text{J}_2$ , 0,1, 110, 22,0;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , 0,5 и  $\text{Br}_2$ , 0,3, 107, 20,4;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , 1,0,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , 0,8, 112, 26,7;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , 0,5,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , 0,5, 101, 19,3. Н. Кульбовская

5Л188. Получение двуосновных кислот. Selwitz Charles M. Preparation of dibasic acids. [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2867657, 6.01.59. — Дикарбоновые к-ты, применяемые в качестве полупродуктов в произ-ве смазочных масел и пластификаторов, получают окислением полиспиртов и алифатич. поликетонов, содержащих 5—50 (7—24) атомов  $\text{C}$  и 2—12 (4—6)  $\text{OH}$ - или  $\text{CO}$ -групп, 20—70%-ной  $\text{HNO}_3$  при

$50-250^\circ$  в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , нитрата или хлорида  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ta}$  и др. (катализаторы) с последующим разделением смеси к-т перекристаллизацией, дробной перегонкой их метиловых эфиров или хроматографически. 5,64 г октадекадиона-5,14 (I) прибавляют (4 часа) к 100 мл 50%-ной  $\text{HNO}_3$  в присутствии 0,1 г  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $55^\circ$ , реакционную массу оставляют на 2 часа при  $55^\circ$  и нейтрализуют  $\text{NaOH}$ , получают 577 г р-ра, пробу из которого (28,32 г) сушат 8 час., подкисляют  $\text{HCl}$  и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира получают 0,1959 г дикарбоновых к-т, которые растворяют в 1 г трет- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , разбавляют  $\text{CHCl}_3$  до общего веса 20,87 г и 7,06 г этого р-ра хроматографируют на 25 г силикагеля (в виде гомог. пламы), 25 г 4-М нитратного буферного р-ра (рН 5,4) и 200 мл смеси  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{CHCl}_3$  (3:7) промывают 160 мл 3—10%-ного р-ра  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  в  $\text{CHCl}_3$ . Экстракт титруют 0,046 н. спирт.  $\text{NaOH}$ . Смесь к-т (в мол. % на 1 моль прореагировавшего I) содержала 25,8 себаиновой, 14,6 азелаиновой, 24,2 пробковой, 8,7 пимелиновой, 7 адипиновой, 8,2 глутаровой и 5,3 янтарной к-т, выход к-т составлял 57,6% от I. Описано также получение I, т. кип.  $191^\circ/6,7 \text{ мм}$ , т. пл.  $75,6-76^\circ$  (из гексана). Я. Кантор

5Л189. Изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. Rust John B. Fumaric acid isomerization. [Montclair Research Corp., Ellis-Foster Co.]. Пат. США 2843628, 15.07.58. — Малеиновая к-та (I), содержащаяся (10—40%) в жидких отходах произ-ва фталевого ангидрида из нафталина и малеинового ангидрида из бензола, изомеризуется в фумаровую к-ту (II) в присутствии формамидиндисульфидов ф-лы  $\text{RR'NC}(\text{=NR'})\text{S}_2\text{C}(\text{=NR'})\text{NR'R}$  (III), где  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  — атомы  $\text{H}$ , одинаковые или различные алкилы, арилы, циклоалкилы, алкиларилы или гетероциклич. радикалы и их производные, замещ. нефункциональными группами, применяемых в виде солей с  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и др. Для получения бесцветной II проводят изомеризацию предварительно обесцвеченного р-ра I или с добавкой обесцвечивающего агента, в частности активированного угля (АУ). Одновременно с III применяют  $\text{SO}_2$  (или смесь сульфата или бисульфита с минер. к-той), что снижает расход III. Р-цию изомеризации проводят при  $\sim 20-90^\circ$ , предварительную обработку р-ра I при  $60-100^\circ$ . 1 л отходов красного бурого цвета (15%) I кипятят 1 час с АУ, фильтруют в горячем виде и оранжево-желтый р-р делят на 2 части. После прибавки к одной из них (А) 3 г дихлоргидрата формамидиндисульфида (IV), а к другой (Б) 3 г IV и 3 г  $\text{NaHSO}_3$  А и Б охлаждают до  $\sim 20^\circ$ , оставляют на 24 часа, отфильтровывают II, промывают небольшим кол-вом холодной воды и сушат. Из А выделяют 70 г бледно-желтой II (конверсия 93,5%), из Б — 73 г слабо окрашенной III (конверсия 97,5%). Аналогичные результаты получены с дихлоргидратами N-фенил-, этилен-, диэтил- и аллилформамидиндисульфидов. Я. Кантор

5Л190. Производство малеинового ангидрида и катализатора для его получения. Ryder Robert C. Maleic anhydride production and catalyst therefor. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2885409, 5.05.59. — Моноциклические ароматич. соединения окисляют в малеиновый ангидрид (I) контактированием с  $\text{O}_2$ -содержащим газом (0,5—2 мол. % ароматич. соединения в воздухе) на катализаторе (КТ)  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  (5:1—3) в присутствии промотора 5—12%  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}$ , расположенном в кольцевом межтрубном пространстве, окруженном рубашкой, в которой циркулирует теплоноситель жидкостью с  $t$ -рой  $380-450^\circ$  ( $400-430^\circ$ ). В качестве теплоносителя используют эвтектич. смесь  $\text{NaNO}_2$  (40 вес. %),  $\text{NaNO}_3$  (7 вес. %) и  $\text{KNO}_3$  (53%);  $\text{Na}$ ,  $\text{Hg}$ , сплавы  $\text{Hg}$ , даутерм и др. В горячий р-р 27 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в 750 мл дистил. воды добавляют 10,3 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (81—83%  $\text{MoO}_3$ ) и перемешивают, пока р-р не станет

О<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
др. (ката-  
лизаторы к-т пе-  
тетилловых  
кандиона-  
ной HNO<sub>3</sub>,  
ую массу  
от NaOH,  
32 г) су-  
эфиром.  
рбонных  
разбавля-  
р-ра хро-  
мом; пла-  
Н 5,4) и  
возмывают  
Экстракт  
мол. % на  
3 себаци-  
имельно-  
ной к-т,  
же полу-  
гексана).  
Я. Кантор  
в фума-  
erization.  
ат. США  
жающаяся  
италевого  
нгирида  
у (II) в  
RR'NC-  
" — ато-  
мы, цик-  
икалы и  
группа-  
H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  
II про-  
ченного  
гента, в  
ременно  
бисуль-  
I. Р-цию  
аритель-  
красно-  
льтруют  
на 2 ч;  
дихлор-  
той (В)  
е, остав-  
ают не-  
А выде-  
5%), на  
97,5%).  
дратами  
дисуль-  
Я. Кантор  
а и ка-  
ert С.  
г. (Аме-  
Моно-  
мале-  
содержа-  
в воз-  
в при-  
оложен-  
ружен-  
емная  
ве теп-  
NaNO<sub>2</sub>,  
Na, Hg,  
NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>,  
(2)MoO<sub>3</sub>,  
станет

прозрачным, затем быстро охлаждают (15–20°), до-  
бавляют 68 мл 70%-ной HNO<sub>3</sub>, р-р 5,9 г Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O  
в 50 мл воды и р-р 4,1 г AgNO<sub>3</sub> в 50 мл дистил. воды.  
Приготовленный р-р распыляют на носители, нагрет-  
ном до 220° во вращающейся печи (1 объем р-ра на  
95 г) при 200–250°, затем т-ру повышают до 275°. Но-  
ситель после сушки и прокаливании в печи при т-ре  
>1250° имеет состав SiC 80,3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,96%, SiO<sub>2</sub> 13,8%,  
CaO 0,35%, K<sub>2</sub>O 1,15%, Na<sub>2</sub>O 0,35%, MgO 0,03%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0,03%, пористость 40–50%, кажущийся уд. вес. 1,9–  
2,4, объемная плотность 25,6–28,8 кг/м<sup>3</sup>, средний раз-  
мер пор 300–350 м, средний диаметр шарика 6,2 мм.  
Полученный КТ содержит 2,2% Ag<sub>2</sub>O, 6,6% MoO<sub>3</sub>, 16%  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Контактный аппарат состоит из двух труб —  
наружной (внутренний диам. 33 мм), снабженной ру-  
башкой с теплоносителем, и внутренней (наружный  
диам. 12,7 мм), в межтрубном пространстве находится  
слой КТ, высотой 2540 мм, смесь I с воздухом подается  
сверху вниз со скоростью 100–160 г/час I и 3000–  
4000 л/час воздуха при 385°, времени контакта 0,9–  
1,1 сек. Выход 170 вес.%. Приведена схема контакт-  
ного аппарата.

И. Дорман

5Л191. Способ восстановления дихлоруксусной ки-  
слоты в присутствии монохлоруксусной кислоты. Rus-  
ker John T., Sconce James S. Method for reduc-  
ing dichloroacetic acid in the presence of monochloro-  
acetic acid. [Hooker Chemical Corp.]. Пат. США 2863917,  
9.12.58.—Дихлоруксусная к-та (I), присутствующая  
в качестве примеси в продажной CH<sub>2</sub>ClCOOH (II), мо-  
жет быть селективно восстановлена до II пропускан-  
ием избытка H<sub>2</sub> через плав продажной II при 60–  
170° (130–150°) в присутствии 0,04–10 вес.% катали-  
затора, состоящего (в вес. ч.) из 1–20 Ru, Rh, Pd, Os  
или Pt и 99–80 тонкоизмельченного инертного носителя (активированного древесного угля, активирован-  
ной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или кизельгура), часто в присутствии 0,02–  
2,4% Pd (5%)/С. По завершении р-ции катализатор  
отделяют (для повторного использования) фильтрова-  
нием горячего плава, используют еще несколько раз,  
затем регенерируют, промывают водой и нагревают  
сначала при 100–250°, после чего ~5 мин. при т-ре  
темно-красного каления в атмосфере N<sub>2</sub> или СО<sub>2</sub>. Смесь  
315 г расплавленной продажной II, содержащей  
3,2 вес.% I и 0,9 вес.% CH<sub>3</sub>COOH, и 5,3 г Pd (5%)/С в  
атмосфере N<sub>2</sub> нагревают при перемешивании до 84°,  
пропускают H<sub>2</sub> (6,5 час.) со скоростью ~0,015 моля  
в 1 мин., а выделяющиеся газы улавливают р-рами  
NaOH. Через 6,5 часа катализатор отфильтровывают,  
бесцветный фильтрат содержит 1,4% I и 0,8%  
CH<sub>3</sub>COOH. Приведены данные ряда аналогичных опы-  
тов, иллюстрирующие эффективность способа.

Я. Кантор

5Л192. Способ и аппаратура для производства три-  
хлоруксусной кислоты. Peto Fernand, Marché-  
guet Louis, Girard Marc. Procédé et appareillage  
de fabrication de l'acide trichloracétique. [Bozel-Maletra  
(Soc. industrielle de Produits chimiques)]. Франц. пат.  
1156426, 16.05.58.—Описан непрерывный многоступен-  
чатый (3-ступенчатый) метод каталитич. хлорирования  
CH<sub>3</sub>COOH, в котором в качестве хлорирующего агента  
на последней ступени (или последних ступенях) при-  
меняют чистый Cl<sub>2</sub> или богатые Cl<sub>2</sub> газы, а на 1-й ступе-  
ни (или первых ступенях) — газы, выходящие из  
последнего реактора. В качестве катализаторов приме-  
няют S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O или УФ-облучение. Хлорирова-  
ние проводят при 100–160° (100–150°). При нормаль-  
ном протекании процесса (на 3-ступенчатой установ-  
ке) кажущийся мол. вес. жидкости на выходе из 1, 2  
и 3-й колонн равен 90–100, 120–130 и 148–155 со-  
ответственно, он определяется ур-нем  $M = 1000 : a$ , где  
 $M$  — кажущийся мол. вес, и  $a$  — число мл 1 н. NaOH,  
затраченных при титровании пробы. Приведена  
схема 3-ступенчатой установки из 3 последователь-  
ных колонн хлорирования, облучаемых УФ-лучами, и

2 вспомогательных колонн. В 1-ю колонну поступает  
сверху вниз 39 кг/час CH<sub>3</sub>COOH при продолжитель-  
ности последовательного прохождения через все ко-  
лонны соответственно 1:2:8. Во 2 и 3-ю колонны сни-  
зу по принципу противотока поступает Cl<sub>2</sub> в кол-ве  
54,4 и 81,6 кг/час соответственно. Т-ра колонн 130, 145  
и 150° соответственно. По выходе из 3-й колонны про-  
дукт р-ции с кажущимся мол. в. ~160 продувают в  
4-й колонне холодным воздухом и кристаллизуют при  
20°. Получают 100,2 кг/час кристаллов, содержащих  
95% CCl<sub>3</sub>COOH и 5% CHCl<sub>2</sub>COOH, и 100,2 кг/час маточ-  
ного р-ра, поступающего в 5-ю колонну противотоком  
к газам из 1-й колонны. Из 5-й колонны маточный р-р  
рециркулирует в 3-ю колонну, а газы, выходящие из  
5-й колонны, поступают на абсорбцию, в результате  
чего получают 170 кг/час HCl 22° Вé. Я. Кантор

5Л193. Новый метод синтеза 2,4,4,4-тетрахлормасля-  
ной кислоты. Nouveau procédé de synthèse de l'acide  
2-4-4-4 tétrachlorobutyrique. [Régie Nationale des Usi-  
nes Renault]. Франц. пат. 1171147, 22.01.59.—2,4,4,4-тет-  
рахлорбутилацетат (I) получают р-цией 1–10 молей  
CCl<sub>4</sub> с 1 молем CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOSCH<sub>3</sub> (II) в присутствии  
1–10% по отношению к II перекисей бензола, аце-  
тила, лаурила, стеарила, гидроперекисей кумола, *n*-ци-  
мола, *трет*-бутила, *трет*-амила, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>,  
K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> или при облучении УФ-светом.  
Т-ра р-ции соответствует т-ре разложения перекиси.  
Алкоголизом I в присутствии 0,001–0,1 моля HCl,  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> избытком (5–20 молей) спирта (CH<sub>3</sub>OH,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, лучше CH<sub>3</sub>OH) получают CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-  
CHClCH<sub>2</sub>OH (III). Окислением III при помощи Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(избыток 25–100%) в CH<sub>3</sub>COOH, содержащей 5–30%  
воды, получают CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHClCOOH (IV). IV приме-  
няют как добавку к смазочным маслам. К CCl<sub>4</sub>, нагрет-  
ному до кипения (7 молей), добавляют по каплям от-  
дельно 4 моля II и р-р 0,132 молей (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>O в  
13 молях CCl<sub>4</sub> в течение 30 час., затем кипятят 30 мин.  
и перегоняют. Получают 2330 г CCl<sub>4</sub>, 632 г I, т. кип.  
93–95°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4830, 147 г CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>CH-  
(CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCOSCH<sub>3</sub>, т. кип. 133°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4890.  
Р-р 4 молей I в 800 мл метанола и 16 мл конц. HCl  
оставляют на 24 часа. Избыток метанола и CH<sub>3</sub>COO-  
CH<sub>3</sub> выпаривают, остаток растворяют в 800 мл мета-  
нола, добавляют 16 мл конц. HCl и р-р кипятят 2 часа.  
Перегонкой продукта выделяют III, выход 94%, т. кип.  
74°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5068. Смешивают при охлаждении  
и перемешивании 2,5 моля Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, растворенной в сме-  
си 1250 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH и 250 мл воды, и р-р 0,94 мо-  
ля III в 500 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH. Смесь оставляют на  
24 часа, затем добавляют равный объем воды, экстра-  
гируют эфиром, экстракт промывают р-ром NaHCO<sub>3</sub>,  
подкислением водн. р-ра выделяют IV, которую извле-  
кают эфиром. Перегонкой получают IV, выход 52%,  
т. кип. 105–109°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4980. Н. Кульбовская

5Л194. Тетрафторадипиновые кислоты и их прои-  
водные. Drysdale John J. Tetrafluoroadipic acids  
and derivatives. [E. I. du Pont de Nemours and Co.].  
Пат. США 2871260, 27.01.59.—Тетрафторциклогексены,  
полученные пиролизом при 650–750° 1-винил-2,2,3,3-  
тетрафторциклобутана, озонируют в р-ре CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  
CH<sub>3</sub>COOH или CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> при т-ре от –80 до 25–100°  
(но не выше т-ры разложения озонида). Озоны гид-  
ролизуют водн. р-ром H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1–2 моля H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на 1 моль  
озонида) при 25–125° в присутствии к-т с константой  
диссоциации > 1 · 10<sup>–2</sup> (напр., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl или *n*-толу-  
олсульфокислота). Через р-р 10 ч. 3,3,4,4-тетрафтор-  
циклогексена-1 в 120 ч. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> пропускают 2 часа со  
скоростью 2830 см<sup>3</sup>/час O<sub>2</sub>, содержащий 2% озона.  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> отгоняют при 100 мм и озонид, подкисленный  
50 ч. лед. CH<sub>3</sub>COOH, прикапывают к р-ру 13 ч. 30%-ной  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 1,8 ч. конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 50 ч. воды, что сопровож-  
дается сильным разогреванием. Смесь охлаждают до  
25° и экстрагируют эфиром. Получают с выходом  
~100% 2,2,3,3-тетрафторадипиновую к-ту (I), которая

перекристаллизовывается из ксилола. Аналогично из 9 ч. 4,4,5,5-тетрафторциклогексена-1 (II) в 67 ч.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  получают 3,3,4,4-тетрафторадипиновую к-ту (III), выход 50%, т. пл. 243—246° (из ксилола). В случае, когда р-р осадка II в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  кипятят с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в тех же соотношениях, что указано выше) до осветления, выход III 70%. 10 ч. III обрабатывают 20 ч.  $\text{SOCl}_2$ , избыток  $\text{SOCl}_2$  отгоняют и выделяют 2,5 ч. хлорангидрида III, который взаимодействием с 10 ч. спирта превращают в диэтиловый эфир III,  $n_D^{20}$  1,3920. Подобным образом, а также из свободных к-т или из их ангидридов получают следующие эфиры I и III: метиловый, этиловый, *n*-бутиловый, дециловый, циклогексильный, фениловый, нафтиловый, винильный. I и III этерифицируют, кроме того, до моно- и диэфиров теломерными спиртами, полученными из  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , и до полиэфиров гликолами (напр., этиленгликолем). Последние применяют для получения пленок, пластмасс и лакокрасочных покрытий. Полиамиды I (полученные из I и диаминов при 200—300°) служат для получения искусств. волокна. Моноэфиры I и III и высших спиртов или фенолов, смешанные с 10—30% этилцеллюлозы, являющиеся пластификаторами. III применяют как ингибитор роста азотных бактерий.

**5Л195. Получение ациламинокарбоновых кислот.** Freudenberg Werner. Manufacture of acylamino carboxylic acids. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2844611, 22.07.58.—Ацилирование хлорангидридами жирных к-т, содержащих 8—22 атомов C, соединений, содержащих первичную или вторичную аминогруппу, в разб. щелочах проводят в присутствии растворимых в воде спиртов ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), причем снижают образование Na-соли используемой к-ты (в 4—5 раз). Процесс осуществляют прибавлением к р-ру амина в воде соответствующего кол-ва щелочи, спирта и хлорангидрида, поддерживая pH смеси ~9,5, а т-ру < 50°. Можно также вводить спирт в реакционную смесь и после прибавления хлорангидрида. Получаемые ациламины находят большее применение в текстильной, резиновой и бумажной промышленности как детергенты, пенообразующие в-ва, способствующие смачиванию, и т. д., а также в косметич. промышленности в качестве протеолитических добавок к зубным порошкам и как эмульгаторы. К р-ру 565 ч. саркозина (I) в 9600 ч. воды прибавляют 734 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а затем за 6 час. при 25—35° при перемешивании 1430 ч. хлорангидрида лауриновой к-ты (II, III к-та) и (за первые 3 часа) 650 ч. 50%-ного р-ра NaOH. Смесь выдерживают ~1 час и получают Na-соль N-лауроилсаркозина (IV), выход 13,6—15,3%, и Na-соль III, выход 0,15—0,46%. В отсутствие  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 12,5—14,2% IV и 0,82—2,30% Na-соли III. Аналогично получают (перечислены исходное соединение и кол-во в ч., кол-во NaOH в ч., спирт и его кол-во в ч., хлорангидрид и его кол-во в ч., время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, продукт и его выход в %): N-метилтаурин (V), 116, —, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 20, хлорангидрид высшей жирной к-ты, 43,2, —, 15—20, Na-соль N-апил-N-метилтаурин, —; I (13%-ный водн. р-р) 480, 65 (50%-ный р-р), *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 30, II, 152, 2, 40—42, IV, 14,4; N-циклогексилтаурин, 50, 40, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 30, хлорангидрид пальмитиновой к-ты, 71, 1,5, 25—30, N-пальмитил-N-циклогексилтаурин, —; I, 89, 200 (33%-ный р-р),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 150, хлорангидрид олеиновой к-ты, 300, —, —, Na-соль N-олеилсаркозина, —. При взаимодействии 2 молей K-соли V с 1,9 молей хлорангидрида высшей жирной к-ты в присутствии 2 молей *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и 3 молей KOH при 20—25° в течение 2,5 час. получают K-соль N-апил-N-метилтаурин.

**5Л196. Получение амидов.** Tesoro Giuliana C. Preparation of amides. [Onyx Oil Chemical Co.]. Пат. США 2844600, 22.07.58.—При аминолитизе эфиров выс-

ших жирных к-т (ЭВК) [напр., метилового эфира лауриновой к-ты (I эфир), метилового эфира миристиновой к-ты (II — эфир), метиловых эфиров высших жирных к-т кокосового масла (МВК) и триглицеридов высших жирных к-т кокосового масла (ТВК)] высококипящими первичными или вторичными аминами (ВА) [напр., диэтаноламином (III), моноэтаноламином (IV) и  $\beta$ -оксипропилендиамином (V)] в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  получают с высокими выходами амиды высших жирных к-т (АВК). Смесь сухого ВА и р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (избыток 2—3 мол.%) нагревают до 55—75° при 30—70 мм рт. ст., за 1—2 часа прибавляют холодный ЭВК с такой скоростью, чтобы происходила равномерная отгонка низкокипящих продуктов р-ции, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{ONHCOOH}$  (VI) и получают АВК. Исходные соединения можно использовать в эквимольных кол-вах, при применении избытка ВА уменьшается или совсем не происходит образование побочных продуктов р-ции, но конечный продукт загрязнен избыточным ВА. К смеси 229 ч. (здесь и далее вес. ч.) III и 47 ч. 25%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , нагретой до 65° при ~70 мм рт. ст., при перемешивании прибавляют 458 ч. I со скоростью 50—80 ч. за 10 мин. и одновременно отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , поддерживая т-ру 55—65° и давл. 70 мм рт. ст. Смесь выдерживают 30 мин., нейтрализуют 25 ч. VI, фильтруют при 50° и получают бис-( $\beta$ -оксипропил)-амид лауриновой к-ты (VII), кристаллизующийся при стоянии, конверсия III 92%. При использовании для нейтр-ции  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образующийся  $\text{CH}_3\text{COONa}$  растворяется в АВК. Аналогично получают следующие АВК (перечислены исходный ВА и его кол-во в ч., кол-во  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в ч., т-ра р-ции в °C, исходный ЭВК и его кол-во в ч., скорость прибавления ЭВК в ч/мин., время выдержки после окончания прибавления ЭВК в мин., АВК и конверсия ВА в %): III, 94,5, 3,2, 55—65, I (90%-ной чистоты), 128,4, 1,2, 20 смесь VII и III, —; III, 292, 71 (25%-ный р-р в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 55—65, ТВК, 680, 10, 20, смесь соответствующих амидов, содержащая 3%  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 10% глицерина, 92 (смесь 1 ч. этих амидов с 3 ч. Na-соли сульфоллауриновой к-ты является хорошим эмульгатором); III, 315, 61 (26%-ный р-р в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 65—70, II (96%-ной чистоты), 720, 8, 60, бис-( $\beta$ -оксипропил)-амид миристиновой к-ты, 93; IV, 122, 40 (26%-ный р-р в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 60—65, МВК, 440, 7,3, 20, смесь соответствующих амидов, —; V, 104, 5,3, 50—65, метиловый эфир стеариновой к-ты (VIII к-та), 290, 4,5, 60, ( $\beta$ -оксипропил)-аминоэтилтиламид VIII, —.

**5Л197. Способ получения амидов алифатических и ароматических кислот.** Зильберман Е. Н., Куликова А. Е., Авт. св. СССР 117459, 6.02.59.—Дополнение к авт. св. СССР 115895 (РЖХим, 1960, № 5, 18935). Способ, описанный в авт. св. СССР 115895, применен для получения амидов алифатич. и ароматич. к-т. В р-р 5,1 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  в 5 мл безводн. эфира при 0° пропускают 3,7 г HCl. Через 3 часа добавляют 0,9 г воды. Через 5 дней отфильтровывают хлоридат бензамида, промывают его эфиром и высушивают. Выход 7,2 г (90%), т. пл. 68°. 2 г хлоридата суспендируют в воде, нейтрализуют слабым р-ром соды по метилоранжу, осадок отфильтровывают и высушивают. Из маточного р-ра выделяют дополнительное кол-во бензамида, общий выход 1,5 г (90% по хлоридату). 4,85 г  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CN}$  смешивают с 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и при 0° пропускают 3,7 г HCl. На следующий день добавляют 0,9 г воды. Реакционную смесь хранят 3 дня при 0—5°, затем добавляют избыток воды, нейтрализуют слабым р-ром соды и отфильтровывают кристаллы  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$ , выход 3,5 г (61%), т. пл. 100°.

**5Л198. Способ получения сложных эфиров, нитрилов или амидов полиненкарбоновых кислот.** Friedrich Herbert, Hoffmann Herwig. Verfahren zur Herstellung von Polyencarbonsäureestern oder -nitrilen oder -amiden. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik



A.-G.). Пат. ФРГ 1042572, 23.04.59.—Ацетилен или его моноалкил- или арилзамещенные обрабатывают жидкими сложными эфирами, нитрилами или амидами акриловой или метакриловой к-ты при 30–150° в присутствии смеси Ni-энолята β-диоксида или эфиров β-кетокислотных к-т и арилфосфина и получают эфиры, нитрилы или амиды полиенкарбонных к-т (ПК). В качающийся автоклав загружают 100 г этилакрилата (I), 1 г ацетилацетоната Ni, 1,7 г трифенилфосфина и 0,1 г гидроксиона, промывают N<sub>2</sub>, нагнетают N<sub>2</sub> при 20° до давл. 7 ат, нагревают до 80°, нагнетают C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> до общего давл. 15 ат, и добавляют каждые полчаса C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> взамен вступившего в р-цию. Через 24 часа р-цию заканчивают, смесь охлаждают и отгоняют при 100 мм рт. ст. 75 ч. I и 8 ч. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и 39 ч. этилового эфира гептаэриен-2,4,6-кислоты, т. кип. 60°/0,3 мм, остаток содержит 6 ч. высокомолекулярных эфиров, перегоняющихся при 100–180°/0,3 мм. ПК применяют в качестве светозащитных средств или в качестве промежуточных продуктов при получении консервирующих средств.

M. Альбам  
5Л199. Способ получения ε-капролактама из диамида адипиновой кислоты. Berthel Clau, Buck-Hansen Gisela, Giesen Johann. Verfahren zur Herstellung von ε-Caprolactam aus Adipinsäurediamid. [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. Швейц. пат. 344727, 14.04.60.—ε-Капролактамы (I) получают р-цией H<sub>2</sub>NOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub> (II) с NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub> в р-ителе с т. кип. >50° [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O, тетрагидрофуран, диоксан или их смеси] в присутствии катализатора (КТ) (Fe, Ni или Co на носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при т-ре <200° (150–190°) и давл. <200 (30–170) ат. Смесь 288 г II в 2 л (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O, 60 г КТ (Co: Ni: SiO<sub>2</sub> = 60: 5: 35) и 68 г жидкого NH<sub>3</sub> постепенно нагревают до 160°, одновременно нагнетают H<sub>2</sub> до давл. 60 ат, выдерживают 24 часа и получают 37 г (82%) I, т. пл. 68,5°. Пропусканием через проточную систему (приведена схема установки) II и NH<sub>3</sub> над КТ (Co: Ni: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 70: 2: 28) со скоростью 293 объемн. ч. в 1 час получают I с выходом 88%. Е. Бутеренко

5Л100. Получение 1-циан-6-оксигексена-2. Такадзи Eiichi, Тосака Исао. [Мицубиси касэй когё кабуши кайся]. Японск. пат. 3749, 14.06.57.—К 21 ч. CuCl, 16 ч. KCl и 0,2 ч. Si-порошка прибавляют 40 ч. воды, нагревают до 80° с 0,7 ч. 35%-ной HCl в атмосфере N<sub>2</sub>, затем обрабатывают по каплям смесью 47 г HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>OH и 12 г HCN, нагревают 3 часа при 80°, продукт р-цией экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 60°. Перегонкой экстракта выделяют 35 ч. HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CN, т. кип. 114–117°/2 мм. Б. Ф.

5Л101. Адилированные сложные кетозиферы и кетонитрилы. Jones Reuben G. Acylated keto esters and keto nitriles. [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2864852, 16.12.58.—Соединения ф-лы YZCH(X)COR<sup>1</sup>, где Y = H, C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-алкил или низшая карбалкоксигруппа; X = низшая карбалкоксигруппа или CN; Z = группа –COCH<sub>2</sub>–, –C(OR<sup>1</sup>)=CH– или –C(OR<sup>2</sup>)(OR<sup>3</sup>)CH<sub>2</sub>– (R<sup>1</sup> – низший алкил, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> – низшие алкилы или вместе образуют C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-алкилен), а R<sup>4</sup> = H, низшая карбалкоксигруппа, C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>-алкил с третичным атомом C, непосредственно связанным с соседней CO-группой, фенил, нефил, тенил, пиридил или их низшие алкокси- или галондопроизводные, получают конденсацией по Клайзену соединения ф-лы YRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X с эфиром R<sup>4</sup>COOR<sup>5</sup>, где R – защищенная CO-группа, R<sup>5</sup> – низший алкил, n = 4–2. К смеси 144 г этилдеулилата, 30 г абс. спирта и 165 г этилортоформата (I) добавляют 10 капель конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оставляют до утра, добавляют 3 мл триэтилоламина, отгоняют на водяной бане при ~100° I и спирт, остаток перегоняют в вакууме и получают 206 г (94,5% от теории) CH<sub>3</sub>C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), т. кип. 98–100°/~7 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4249, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9600. При нагревании без предварительной нейтр-ции кислого катализатора или при перегонке под давл.

>10 мм I разлагается с образованием CH<sub>3</sub>C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), т. кип. 79–82°/7 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4316, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9612. К смеси 500 мл сухого эфира и 5 мл абс. спирта добавляют 13 г Na и к полученному C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa прибавляют при перемешивании сначала 20 мл смеси и затем в течение 1 часа 86 г III и 45 г I, оставляют до утра, после чего охлажденный льдом р-р осторожно разбавляют 200 мл ледяной воды при энергичном перемешивании. После отделения эфирного слоя и промывки водн. слоя 100 мл эфира (из эфирного слоя и эфирных экстрактов выделяют 30 г III) водн. слой подкисляют 50 мл конц. HCl, экстрагируют 4 × 100 мл эфира, экстракты сушат MgSO<sub>4</sub>, выпаривают в вакууме, остаток (~45 г масла) перегоняют и получают фракцию (34 г) с т. кип. 100–120°/~1 мм, из которой перегонкой выделяют 30 г CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH(OH)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 83–86°/0,1 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4525, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,156. Аналогично получают CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,450, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,45; α,α-диэтоксиглутарат, т. кип. 140–145°/~7 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,430, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,055, и 2-этоксалил-4-этоксиглутаронитрил, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4770, d<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,31; полученные соединения являются полупродуктами в синтезе 5- и 6-членных гетероциклич. соединений, которые в свою очередь могут применяться для получения красителей фталоцианинового ряда и бактерицидов. Я. Кантор

5Л102. Способ выделения продуктов конденсации эфиров. Muller Werner C., Miller Franklyn D. Recovery process for ester condensation products. [National Distillers and Chemical Corp.]. Пат. США 2843624, 15.07.58.—Улучшение в способе выделения CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), получаемого конденсацией CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) в присутствии Na (алкоголята Na, NaNH<sub>2</sub>) состоит в том, что нейтрализованную реакционную смесь, содержащую I, II, спирт, Na-соль, дистиллируют в присутствии воды при флегмовом числе 2–10 и соотношении стекающей жидкости: поднимающиеся пары 2:1–9:1 (3:1–6:1) в нижней части колонны, при этом отгоняется II и спирт, а I остается в кубе колонны вместе с Na-солью. Нейтрализованные 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> продукты конденсации, состоящие из водн. (0,99 вес.% I) и органич. (15,04 вес.% I) фаз, подают в среднюю часть дистилляционной колонны в течение 3 час со скоростью 1614 г водн. слоя и 1194 г органич. слоя в 1 час с одновременным введением 876 г/час острого пара в среднюю часть колонны и 660 г/час пара в куб. колонны, обеспечивая в верхней части колонны т-ру 68–70°. Дистиллят отбирают со скоростью 1142,7 г/час (содержание I 0,29 вес.%), кубовую жидкость подают в среднюю часть 2-й колонны, в куб которой вводят острый пар в кол-ве 2202 г/час (т-ра в верхней части колонны ~97,7°), отбирают дистиллят со скоростью 1892,3 г/час (содержание в нем I 9,23 вес.%) и фракционируют, получая I 99,1%-ной чистоты (степень выделения I 99,4%), а кубовую жидкость 2-й колонны, содержащую 0,21 вес.% I, выводят со скоростью 3284 г/час. И. Дорман

5Л103. Способ получения метиллактата. Танака Синдзю, Ариёси Такафуми, Симамура Такаси. [Нитто рикагаку кэнкюдзё]. Японск. пат. 2809, 18.04.59.—Метиллактат (I) получают этерификацией CH<sub>3</sub>OH молочной к-ты (II) в присутствии кислотного катализатора и сульфатов, хлоридов или фосфатов щел. или щел.-зем. металлов, катионитов под давлением при 140–220°. 55 г 82%-ной II, 0,5 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80 г CH<sub>3</sub>OH и 1 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают в автоклаве в течение ~4 час. при 140° и перегонкой выделяют 49 г I. С. П.

5Л104. Получение сложных винилэфиров эфиров. Sharp Shelby P., Steitz Alfred, Jr. Process for preparation of vinyl monoesters. [Pan American Petroleum Corp.]. Пат. США 2867159, 11.11.58.—Сложные виниловые эфиры общей ф-лы RR'C=CR''OCOR''' (I) (где R, R', R'' = H или алкил, R''' – алкил, содержащий от 1 до 17 атомов C), в частности CH<sub>2</sub>=CHOCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) и CH<sub>2</sub>=CHOCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), получают разложением алки-



т. и т-ре  
с т. зам.  
9%.  
термическо  
цикл-бис-  
etzk  
ren zur  
greestern.  
[(RCO)-  
замещ.  
ного или  
т. допол-  
онд или  
от бзав-  
и эфира  
идангид-  
получают  
K 13,5 г  
CCl<sub>4</sub>, пе-  
т. посте-  
ращения  
наса, до-  
в 50 мл  
500 мл.  
хлажде-  
(COCI)<sub>2</sub>  
загазот  
нат, пос-  
X =  
получены  
т. пл. в  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
51; CH<sub>3</sub>  
n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>  
24-25.  
геренко  
ценных  
Robert  
d esters.  
-эфиры  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,  
щ. α,β-  
г, R<sup>3</sup> =  
OOCN<sub>2</sub>  
титель-  
насыщ.  
дегидро-  
ов C, в  
тающей  
ляются  
и 33,6 г  
вс. при  
ешива-  
2). осе-  
оняют.  
ОН)<sub>2</sub> и  
отде-  
с 3-ме-  
рично.  
o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
ен-3-он  
C<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>  
CH<sub>3</sub>CO-  
—159°.  
(IX).  
с V и  
е IV в  
чение  
делно  
нажде-  
воды.  
деляют  
ой пе-

регоние т. кип. 87—97°/5 мм. Смешивают при 0° в те-  
чение 1 часа 98 г V, 73,5 г III, 13,8 г Na в 205 г спирта,  
затем перемешивают 2 часа при 25°, кипятят 1 час,  
отгоняют 162 г спирта, при этом т-ра смеси подни-  
мается до 100°. После охлаждения добавляют 1 г CH<sub>3</sub>-  
COOH, 500 мл воды. Масло отделяют, перегонкой вы-  
деляют 40,4 г I (R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) при 114—  
128°/20 мм, повторно перегоняют при 60—70°/2 мм. На-  
гревают 76,6 г X, 157 г CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OH, 2,34 г IV, т-ру  
смеси медленно поднимают до 120°, отгоняют 145 г  
метанола и CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OH. Остаток охлаждают и об-  
рабатывают 100 г 3%-ной CH<sub>3</sub>COOH и 65 г бензола, бен-  
зольный р-р отделяют. Перегонкой получают 47 г I  
(R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>) с т. кип. 104—  
108°/5 мм. 51 г X, 88,9 г изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 1,4 г IV нагревают  
в колбе, соединенной с ректификационной колонкой,  
отгоняют CH<sub>3</sub>OH (52,8 г). После охлаждения к остатку  
добавляют 1,6 г CH<sub>3</sub>COOH, 200 мл насыщ. р-ра соли,  
масло отделяют и перегоняют. После повторной пере-  
гонки получают 38,9 г I (R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = изо-C<sub>4</sub>-  
H<sub>9</sub>) с т. кип. 95—97°/2 мм. Аналогично, вводя в р-цию  
перегон и отгоняя через колонку в вакууме сначала  
CH<sub>3</sub>OH, затем избыток гераниола, получают I (R, R<sup>1</sup>,  
R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = геранил), т. кип. 140—142,5°/0,6 мм, за-  
пах кофе. Исходя из цитронеллола получают эфир с  
т. кип. 136—137°/0,5 мм. Подобным образом из 721 г VI,  
894 г II и 444 г IV получают 440 г I (R = изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>,  
R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 100—103°/5 мм; при-  
меняя III, получают смесь метилового и этилового  
эфиров, разгонкой которых выделяют эфир, R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
т. кип. 77—80,5°/2,4 мм. Из 309,3 г VII, 425 г II, 212 г  
IV получают 311,4 г I (R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>),  
т. кип. 106—110°/5 мм; применяя III получают соот-  
ветственно эфир с R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 68—72°/4,1 мм. Из  
449 г VIII, 286 г III, 136 г IV получают 122,2 г смеси  
I (R = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и I (R = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>,  
R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 108—117°/40 мм, разгонкой вы-  
деляют эфир (R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 69,5—74,5°/2,3 мм.  
Р-цией 112,1 г IX, 71,5 г III, 33,9 г IV получают смесь  
I (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> и R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  
т. кип. 113—123°/20 мм, перегонкой выделяют эфир  
(R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 69—71,5°/2,3 мм. Н. Кульбовская

5Л109. Получение бромкислот и их эфиров. John-  
ston James D. Preparation of bromo acids and esters.  
[Ethyl Corp.]. Пат. США 2876255, 3.03.59.—а-Монобром-  
карбоновые к-ты с 2—14 атомами C и их эфиры полу-  
чают действием в жидкой фазе HBr на соответствую-  
щую α-оксикарбоновую к-ту (OK) или ее эфир, обыч-  
но в молярном соотношении HBr:OK = 1:1—2:1  
(1:1—1,5—4) при т-ре выше т. кип. воды в условиях  
применяющегося давления (<15 ат), обычно при 50—  
200° (105—120°) с одновременным удалением реакцион-  
ной воды по мере ее образования. Р-цию можно про-  
водить в присутствии 0,0001—15 (0,01—5% от веса OK)  
катализатора — ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, смеси SnCl<sub>4</sub> +  
+ SnCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, сульфокислот. Процесс может  
быть периодич. или непрерывным. Р-цию осуществляют:  
1) пропусканием струи сухого HBr, получаемого  
р-цией щел. или щел.-зем. бромида с сильной к-той,  
через плав OK или ее эфира; 2) взаимодействием OK  
или ее эфира с 40—47,6%-ным водн. р-ром HBr либо  
в условиях т-ры и давления, при которых образующая-  
ся вода улетучивается из реакционной среды по мере  
образования, либо в присутствии 0,5—>2000 (10—  
1000) ч. (от веса OK) инертного разбавителя или р-ри-  
теля (кетона, эфира, углеводорода), образующих с  
реакционной водой азеотропную смесь; 3) одновремен-  
ным бромированием и этерификацией OK действием  
на нее HBr в присутствии соответствующего спирта.  
OK и HBr вводят в нижнюю часть перегонной колонны,  
где OK и HBr реагируют между собой при т-ре ниже  
т. кип. водн. р-ра HBr, а также ниже т. кип., но выше  
т. пл. как OK, так и продукта р-ции. В реакторе со  
смонтированной на нем перегонной колонкой смесь

(в вес. ч.) 2170 70%-ной гликолевой к-ты и 3539 47,6%-  
ной воды. HBr нагревают при 115—120° и удаляют воду  
из верха колонны. После отбора 2546 воды (содержав-  
шей <1% HBr) из реакционной смеси перегонкой под  
пониженным давлением выделяют 2107 CH<sub>2</sub>BrCOOH  
(I), а из остатка после обработки 666 47,6%-ной водн.  
HBr и перегонкой выделено дополнительно 412 I, что  
суммарно составляет >90% (теор.) от CH<sub>2</sub>OHCOOH; хо-  
рошие выходы I получены также при 200°/15 ат.

Я. Кантор  
5Л110. Выделение γ-бутиролактона. Ulvild  
George B., MacKenzie James S. Recovery of gamma-  
butyrolactone. [Celanese Corp. of America]. Пат.  
США 2875213, 24.02.59.—Смесь γ-бутиролактона (I) с  
форматами, ацетатами, пропионатами и бутиратами  
этилен-, пропилен- и 2,3-бутиленгликоля и свободны-  
ми низшими монокарбонowymi к-тами, полученную  
частичным жидкофазным окислением алифатич. угле-  
водородов, содержащих n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, перегоняют для сни-  
жения содержания к-т. Полученную фракцию, содер-  
жащую <2% к-т и ≥85% I, экстрагируют n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  
n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> или n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, и водой; углеводородную фазу,  
содержащую эфиры гликолей, отделяют, I выделяют пе-  
регонкой водн. фазы. Водн. отгон, содержащий немно-  
го I, возвращают в цикл. Напр., смесь, содержащую  
(здесь и далее в вес.%) 42,3 I, 0,8 воды, 6,1 CH<sub>3</sub>COOH,  
23,2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH, 19,8 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH, 7 эфиров гликолей и 1  
других в-в. подвергают пленочной перегонке при давл.  
<100 мм рт. ст., головную фракцию перегоняют при  
~1 ата и получают продукт, содержащий ~90 I, 0,3  
монокарбонowych к-т (в пересчете на γ-оксимасляную  
к-ту), 0,22 воды и >3 сложных эфиров гликолей. Этот  
продукт подвергают непрерывной противоточной эк-  
стракции в колонне равными объемами n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и воды  
(~6 теоретич. ступеней) при 30° и ~1 ата. Отноше-  
ние р-рителя к загрузке 2:1. От углеводородного слоя  
отгоняют n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, последний возвращают в цикл. Водн.  
слой перегоняют при 100 мм рт. ст. и 52—125° для  
удаления воды, остаток перегоняют при 140 мм рт. ст.  
и 60—145° для удаления остатков воды, содержащих  
немного I, и при 145—147° отбирают продукт, содер-  
жащий 98 I, 0,23 монокарбонowych к-т, 0,16 воды и следы  
сложных эфиров гликолей. Б. Фабричный

5Л111. Перегонка несимметричного диметилгидрази-  
на. Nicolaisen Bernard H., Smith Charles J.  
Distillation of unsymmetrical dimethylhydrazine. [Olin  
Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2858254, 28.10.58.—  
Фракционированием разб. водн. р-ров (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> (I)  
(1—3 вес.%, но ≤20 мол.% I), получаемых р-цией NH<sub>2</sub>-  
Cl и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH в водн. NaOH под давл. 1,05—10,5 ат  
(1,4 ат), получают более конц. (10%-ные) р-ры I, де-  
лее 10%-ный р-р с добавкой NaOH фракционируют на  
колонне, эквивалентной 6 теоретич. тарелкам (ТТ) и  
получают 95—99%-ный I, а NaCl удаляют в виде рас-  
сола кубового остатка колонны; присутствие NaOH в  
р-ре обогащает равновесные пары I и снижает кол-во  
необходимых ТТ. Р-р, содержащий 8 вес. ч. I, 280 вес.  
ч. воды и 22,5 вес. ч. NaCl, подают со скоростью 310  
вес. ч. в 1 час в среднюю часть ректификационной ко-  
лонны (9 ТТ) и вводят со скоростью 62 вес.ч. в 1 час  
р-р (1,4 вес.ч. I), выделенный из испарителя, давл.  
1,05 ат, т-ра на верну колонны 120°, в кубе 122°; пары,  
содержащие 6,75 вес. ч. I и 61,35 вес. ч. воды, соби-  
рают, а NaCl и большую часть воды удаляют. Дистил-  
лят (9,9 вес.ч. I) подают в колонну (6 ТТ) вместе с  
92 вес. ч. в 1 час 30%-ной водн. NaOH и получают р-р  
содержащий 97 вес.ч. I. Кубовый остаток поступает  
в испаритель, где регенерируют 92 вес. ч. в 1 час  
30%-ной NaOH, которую рециркулируют во вторую ко-  
лонну, а пары, содержащие 0,85 вес. ч. в 1 час I и  
61,2 вес. ч. в 1 час воды, рециркулируют в первую ко-  
лонну. Всю систему промывают N<sub>2</sub>. Приведены принци-  
пальная схема процесса и равновесные кривые пар-  
ов I. И. Дорман



**5Л112. Получение β-диалкиламиноэтилминов.** Voigtländer Wolfgang. Verfahren zur Herstellung von β-Dialkylaminoäthylaminen. Пат. ГДР 17068, 18.06.59.—Амины ф-лы  $R_2NCH_2CH_2NH_2$ , где  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$  или  $-CH_2CH_2-$ , получают с выходом 50—75% р-цией N-β-диалкиламиноэтилфталимида с  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и омылением образовавшегося 1-(β-диалкиламиноэтилмино)-4-оксифталезина HCl (к-той). Р-р 0,2 моля N-β-диалкиламиноэтилфталимида в 250 мл абс. спирта и 20 г 50%-ного  $N_2H_4 \cdot H_2O$  кипятят 2 часа, спирт отгоняют, остаток кипятят с 300 мл 10%-ной HCl, охлаждают р-р и отсасывают 1,4-диоксифтализин. Р-р хлоргидрата амина упаривают досуха в вакууме, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают эфиром и перегоняют экстракт. По этому способу получены пиперидиноэтилмин, выход 75%, т. кип. 70—78°/14 мм; диэтиламиноэтилмин, выход 55%, т. кип. 144—149°, и диметиламиноэтилмин, выход 42%, т. кип. 106—110°. Получаемые амины являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в. Б. Фабричный

**5Л113. Получение алифатических нитрилов.** Jakob Robert. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Nitrilen. [Lona Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.] Швейц. пат. 324670, 30.11.57.—Алифатич. спирты обрабатывают  $NH_3$  при 370—500° в присутствии не содержащего кислорода соединений Zn [селенид и (или) фосфид Zn] на носителе (пемза,  $Al_2O_3$ , кварцевый песок). 184 ч. паров *изо*- $C_4H_9OH$  (I) и 134 ч.  $NH_3$  пропускают при 460—470° над  $Zn_3P_2$ , нанесенным на пемзу. Перегонкой продукта получают неочищ. *изо*- $C_3H_7CN$ , т. кип. 94—105°, содержащий 0,3% воды, выход 72%, считая на I. 140 ч. I и 71 ч.  $NH_3$  пропускают при 400—420° над  $ZnSe$ , нанесенным на пемзу. Из продукта р-ции выделяют *изо*- $C_3H_7CN$ , выход 55%. Предлагаемые катализаторы отличаются высокой активностью и устойчивостью. Б. Фабричный

**5Л114. Получение новых N-алкилтауринов.** Dean Fred, Larson John Eric. New N-alkyl taurines. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 815167, 17.06.59.—Соединения общей ф-лы  $RNH(CH_2)_2SO_3H$  (I), где  $R = \text{изо-}C_3H_7$ , *изо*- $C_4H_9$  или *втор*- $C_4H_9$ , или соли I со щел. металлами, получают р-цией  $RNH_2$  с Na-солью 2-хлор- или 2-оксиптан-1-сульфокислоты при ~200° и в случае необходимости I выделяют из их солей действием минер. к-ты или катионообменной смолы. 206 ч. *изо*- $C_3H_7NH_2$  нагревают в автоклаве со 148 ч. Na-соли 2-оксиптан-1-сульфокислоты в 216 ч. воды, содержащей 3 ч. NaOH, 1,5 часа при 205°. Из продукта р-ции выделяют 185 ч. *изо*- $C_3H_7NH(CH_2)_2SO_3Na$ , которую превращают в свободную к-ту обработкой водн. р-ра соли ионообменной смолой. Получают I ( $R = \text{изо-}C_3H_7$ ), т. пл. 264° (из 90%-ного сп.). Аналогично получают I (указаны R и т. пл. в °C): *втор*- $C_4H_9$ , 205—207°; *изо*- $C_4H_9$ , 282—284°. Получаемые I могут быть превращены в ацильные производные кипячением с избытком  $(CH_3CO)_2O$ : N-ацетил-N-изопропилтаурин, т. пл. 190,5°, N-ацетил-N-изобутилтаурин, т. пл. 100—104°, и N-ацетил-N-*втор*-бутилтаурин, т. пл. 191°. I являются полупродуктами для поверхностноактивных в-в и красителей. Б. Фабричный

**5Л115. Получение натриевой соли N-метилтаурина.** Schwalenberg Albert. Verfahren zur Herstellung von N-Methyltaurin-Natrium. [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 15289, 30.08.58.—Дополнение к пат. ГДР 13101 (см. РХХим, 1958, № 7, 22339). Способ получения Na-соли N-метилтаурина р-цией Na-соли 2-хлорэтан-1-сульфокислоты (I соль) с  $CH_3NH_2$  при 20—30° усовершенствован тем, что вместо водн. р-ра  $CH_3NH_2$  применяют газообразный  $CH_3NH_2$ . В р-р 4,235 кг I в 72 л воды при перемешивании и 20—30° постепенно пропускают 9,450 кг  $CH_3NH_2$  (газа) и перемешивают 6 час. при этой т-ре. После завершения р-ции постепенно прибавляют при охлаждении 2760 кг 50%-ного р-ра NaOH и удаляют избыточный  $CH_3NH_2$  осторожным

нагреванием р-ра.  $CH_3NH_2$  используют повторно. Остаток  $CH_3NH_2$  удаляют отгонкой с паром. Выход Na-соли N-метилтаурина 99,6%, считая на I. Б. Фабричный

**5Л116. Виниловые эфиры замещенных биуретов и их полимеры.** Melamed Sidney. Vinyl ethers of substituted biurets, their polymers, and their preparation. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2847399, 12.08.58.—Виниловые эфиры замещенных биуретов общей ф-лы  $CH_2=CHOANRCONHCONH_2$  (I) (где A — прямая или разветвленная алкиленовая группа с 2—18 атомами C, содержащая в боковой цепи насыщ. или ненасыщ. группы, причем атом O отделен от атома N ≥ 2 атомами C, R = H,  $C_6H_5CH_2$  или алкил с 1—18 атомами C) получают р-цией  $CH_2=CHOANHR$  (II) с алкилаллофанатами ф-лы  $R'OCONHCONH_2$  (III) (где R' — алкил, отличный от R, лучше  $CH_3$ ) в присутствии небольшого кол-ва воды при 20—100°, лучше 60—80° (за 6—40 час.). Аналогичные соединения общей ф-лы  $CH_2=CHOYC(CH_3)_2NRCONHCONH_2$ , где R — тот же, Y — прямая или разветвленная алкиленовая группа с 1—15 атомами C, получают р-цией изоцианатов  $CH_2=CHOYC(CH_3)_2NCO$  с  $CO(NH_2)_2$ , проходящей при 20—100° в течение 1—6 час. в присутствии щел. катализатора, напр.  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ , и р-рителей  $CH_3COCN$ ,  $C_6H_5$ ,  $HCON(CH_3)_2$  (IV) или без них. I применяют как пластификаторы для целлюлозных пленок, как промежуточные продукты, для получения полимеров и сополимеров с соединениями типа акрилонитрила в присутствии азокатализаторов. Полимеры могут применяться как пластики, покрытия, пленки. Получаемые полимеры р-цией с формальдегидом переводят в воднорастворимые производные, которые применяются при выделке бумаги для увеличения стойкости к влаге и при обработке тканей. Смесь 0,1 моля III ( $R' = CH_3$ ) (V), 0,3 моля II ( $R = H$ ,  $A = CH_2CH_2$ ), 20 мл воды нагревают в автоклаве при 60—65° 3 дня. Продукт упаривают при 60° и 0,8 мм рт. ст. до 19 г коричнево-красной клейкой массы, экстрагируют горячим  $CHCl_3$ , охлаждают, фильтруют, твердый остаток перекристаллизуют из воды. Выход I ( $R = H$ ,  $A = CH_2CH_2$ ) (VI) 29%, т. пл. 134—136°. Белое в-во, растворимо в горячей воде, горячем *изо*- $C_3H_7OH$ , IV, ацетоне. К р-ру 2 г полученного в-ва в 2 г IV прибавляют 4 капли диметилэтилобутирата (ДА) и нагревают в атмосфере  $N_2$  в автоклаве при 75° 16 час. Вязкий р-р экстрагируют горячим ацетоном, остаток 1,74 г полимера (конверсия 87%), хорошо растворимого в IV. Аналогично получают I, где  $A = CH_2CH_2$ ,  $R = CH_3$ ,  $C_6H_{11}$ ,  $CH_2C_6H_{11}$ , и их полимеры, не растворимые в воде. При нагревании 1 г полимера VI с 99 ч. 5%-ного водн.  $CH_2O$  при 60° и рН 9,0 в течение 1 часа получают воднорастворимый оксиметилированный полимер, который в кол-ве 2,5% смешивают с бумажной массой. После высушивания бумага увеличивает сопротивление к влажности. Смесь 0,1 моля V, 0,3 моля II ( $R = H$ ,  $A = CH_2CH_2CH_2$ ), 5 мл воды нагревают при 75—80° в течение 40 час. Вышедшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат. 9,1 г полученного в-ва перекристаллизуют из воды, белые кристаллы, т. пл. 118—119°. Аналогично получают I из V и II [ $R = H$ ,  $A = CH(CH=CH_2)CH_2$ , циклогексил-1,4]. Смесь 1 моля V, 1 моля II [ $R = H$ ,  $A = CH(C_6H_{13})CH_2$ ], 200 мл  $CH_3OH$ , 20 мл воды нагревают при перемешивании в автоклаве при 85° 36 час. Смолистый осадок I промывают спиртом. Подобным образом в р-цию можно вводить II [ $R = H$ ,  $A = CH(C_6H_{13})CH_2$ ;  $A = CH_2CH_2$ ,  $R = C_6H_5$  и  $C_6H_{13}$ ]. Нагревают смесь 5 ч. VI, 42 ч. этилакрилата, 53 ч. метилметакрилата, 120 ч. этиоксиптацетата, 0,5 ч. ДА при 75—90° 2 часа. Полученный р-р сополимера используют как пленкообразующее превращающее средство. При смешении 10 ч. р-ра сополимера, 0,75 ч.  $N,N'$ -бис-метоксиметилэтиленотетрамина, 0,001 ч.  $n$ - $CH_3C_6H_4SO_3H$ , 4 ч.  $TiO_2$ , 2 ч. кислоты получают плотную, устойчивую эмаль. При разбрызгивании и сушке при 148° в течение 3

рно. Оста-  
од Na-солн  
абричный  
иуретов  
ethers of  
eparation.  
58.—Вина-  
лы  $\text{CH}_2$ —  
или реа-  
ами С, со-  
ещ. груп-  
томами С,  
2) получа-  
офанатам  
отличный  
ого кол-во  
ас.). Ава-  
УС( $\text{CH}_2$ )  
или реа-  
томами С,  
( $\text{CH}_2$ ) $\text{NCO}$   
чение 1—  
апр.  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{CON}(\text{CH}_2)_2$   
факторы  
е продук-  
с соеди-  
азоката-  
пластика,  
р-цией с  
ые произ-  
умага для  
е тканей.  
II ( $\text{R} = \text{H}$ ,  
лаве при  
0,8 мм рт.  
экстрак-  
твёрдый  
Выход I  
36% безе-  
о- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  
г IV при-  
и нагре-  
час. Вы-  
ток 1,74 г  
мог в IV.  
 $\text{R} = \text{CH}_3$   
е в воде.  
ают воде,  
который в  
После вы-  
е к влаж-  
 $\text{A} = \text{CH}_2$   
в течение  
отфильт-  
пат. 9,1 г  
воды, бе-  
получают  
циклоген-  
 $\text{A} = \text{CH}_2$   
вают при  
с. Смоли-  
обре-  
 $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$   
агрегуют  
метакри-  
75—80°  
ают как  
и смеси  
токсиме-  
и ч.  $\text{TiO}_2$   
о эмаль  
чение 3

мин. получают твердые, блестящие пленки, устойчивые к р-рителю, с хорошей адгезией и гибкостью. Эмульсионной сополимеризацией 87 вес.% бутлакрилата, 13 вес.% I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{A} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ) в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и октилфеноксиполиэтоксанола (с ~12 этоксигруппами), взятыми в кол-ве 2 и 3% от веса мономера, получают сополимер, который применяют в виде 11%-ной водн. эмульсии при выделке шерсти для уменьшения усадки шерсти при стирке. Сополимеризуют 9 ч. акрилонитрила, 1 ч. I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{A} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 20 ч. IV, 0,4 ч. азодизобутиронитрила при 65° в течение 6 час. 20%-ный р-р сополимера в IV применяют при выдавливании нитей для придания волоку легкой окрашиваемости кислыми красителями.

Н. Кульбовская

5Л117. Способ получения солей этилен-бис-(дитиокарбаминной кислоты) со щелочными металлами. Амацу Хидэо, Иванага Сёдзи. [Ниссан кагаку коё кабусики кайся]. Японск. пат. 9564, 14.11.57.—Реакцией 1 моля этилендиамина с 1 молем  $\text{CS}_2$  в эмульсионной фазе, образующейся при действии неионогенного поверхностноактивного в-ва, получают р-р N-(β-аминоэтил)-дитиокарбаминной к-ты (I). Смешением I с 1 молем едкой щелочи или соли слабой к-ты со щел. металлом получают растворимую соль II, к которой прибавляют еще 1 моль  $\text{CS}_2$  и едкую щелочь или соль слабой к-ты со щел. металлом и выделяют растворимую в воде соль этилен-бис-(дитиокарбаминной к-ты) (II) со щел. металлом. 2143 г 14%-ного этилендиамина нагревают до 40—50° и при перемешивании добавляют по каплям в течение ~30 мин. смесь 400 г 98%-ного  $\text{CS}_2$  и неионогенного поверхностноактивного эмульгатора (ионифенола при полиоксиэтиленгликолевого эфира), после израсходования  $\text{CS}_2$  прибавляют 500 г 40%-ного NaOH и 400 г 98%-ного  $\text{CS}_2$ , затем в течение ~90 мин. еще 500 г 40%-ного NaOH, размешивают 2 часа, отгоняют непрореагировавший  $\text{CS}_2$ , нейтрализуют ~25 г 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5, размешивают 1 час при 60° и получают 3940 г 31,2%-ного р-ра динатриевой соли II, выход 96%. Эти соли II пригодны в качестве бактерицидных препаратов или промежуточных продуктов для получения нерастворимых солей II, которые обладают бактерицидным действием, а также пригодны в качестве ускорителей вулканизации. С. П.

5Л118. Способ получения формамидисульфинового кислоты. Frank Simon, Kennerly George W. Method of making formamidine sulfonic acid. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2861099, 18.11.58.—Формамидисульфиновою к-ту (I) получают р-цией 0,1—1,0 н. (0,25—0,5 н.) р-ра тиомочевины (II) с  $\text{O}_3$ -содержащим газом (0,5—10 вес.%) при молярном соотношении  $\text{O}_3$ : I = 1:0,8—1,2, т-ре от -10 до 50° (0—10°), pH 2—8 (3—5) в среде воды или органич. р-рителя [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  и др.]. Через р-р 4,29 г II в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  барботируют при 20° озонированный  $\text{O}_3$ , содержащий 1,9—2,0 ммоль  $\text{O}_3$  на 1 л газа со скоростью ~14 л/час до тех пор, пока не прекратится поглощение  $\text{O}_3$  (отсутствие  $\text{O}_3$  в отходящих газах). Выделяющаяся I отфильтровывают и сушат при ~20°. В реактор, охлаждаемый ледяной водой, помещают 100 мл 0,25 н. водн. II, насыщ. I (растворимость I в 0,25 н. водн. II 2,3716 г на 100 мл), и пропускают озонированный  $\text{O}_3$  со скоростью ~600 см<sup>3</sup>/мин (0,85 ммоль  $\text{O}_3$  в 1 л газа). Через каждые 5 мин. в реактор добавляют II в виде таблеток (диам. 3,2 мм, 0,03122 г) для поддержания 0,25 н. конц-ии II (периодически из реакционной массы отбирают пробы для анализа на содержание I). I выделяют фильтрованием из реакционной смеси, сушат и получают 16,18 г, кроме того, в фильтрате остается 25 ммоль II (выход II 83%). Ход опыта приведен ниже [перечислено время р-ции в минутах, кол-во таблеток II в штуках, конц-ия II в ммоль/л]: 45, 76, 0,0913; 60, 106, 0,075; 75, 166, 0,157; 95, 226, 0,205; 120, 276, 0,227; 150, 336, 0,262; 180, 381, 0,311; 210, 411,

0,279; 240, 441, 0,242. I применяются в качестве восстановителя, напр. при восстановлении кубовых красителей.

И. Дорман

5Л119. Эфиры α-сульфоалкилфатических кислот, способные к полимеризации. Bistline Raymond G., Jr., Port William S., Stirton Alexander J., Weil James K. Polymerizable esters of alphasulfonated fatty acids. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2844606, 22.07.58.—Эфиры α-сульфоалкилфатич. к-т общей ф-лы  $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{M})\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (I), где R—алифатич. радикал, содержащий 10—20 атомов C, а M = Na, K, Li или  $\text{NH}_4$ , обладают высокой поверхностной активностью, эмульгирующими и дезинфицирующими свойствами и способностью образовывать полимеры, сохраняющие все свойства мономера и могущие служить водорастворимыми наполнителями. Для получения этих продуктов используют только к-ты, содержащие 12—22 атома C. При применении нижних к-т снижается поверхностная активность I, а в случае высших к-т растворимость в воде. Для этерификации, кроме  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$  (II), можно использовать также хлораллиловый, кротилловый или метилвиниловый спирты. При нагревании в присутствии органич. перекисей или солей надкислот при действии УФ-света или в окислительно-восстановительной системе I легко полимеризуются. Р-р 0,357 моля α-сульфопальмитиновой к-ты (III) в 500 мл II кипятят 20 час., нейтрализуют NaOH и вымораживанием при -27° получают Na-соль аллилового эфира III (IV), выход 85%, т. пл. 92,2—93,4° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ -вода или  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетон). Аналогично, из α-сульфостеариновой к-ты (V) получают Na-соль аллилового эфира V (VI), выход 90%, т. пл. 99,2—100,5°. Другие I синтезируют подобным же образом. Все I легко растворяются в воде, не подвергаются гидролизу даже в присутствии щелочей и к-т, и их водн. р-ры устойчивы к ионам металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ). При хранении 20%-ные водн. р-ры I желатинизируются. Р-р 75 г I и 3,5 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в 700 мл воды нагревают 8 час. при 70°, прибавляют 2100 мл спирта и получают соответствующий полимер I, выход 70%; они легко растворяются в воде, образуя очень вязкие р-ры, устойчивые к ионам металлов. Эмульгирующие свойства полимеров выше, чем у I, напр. из эмульсии, состоящей из 40 мл минер. масла и 40 мл 0,1%-ного водн. р-ра IV или VI, водн. фаза (10 мл) отделяется соответственно за 160 сек. и 320 сек., а в случае полимерных IV и VI за 11 600 сек. и 5550 сек. Н. Б.

5Л120. Сульфополифторкарбоновые кислоты и их производные. England David C. α-sulfopolyfluoromono-carboxylic acids and derivatives hydrolyzable thereto. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2852554, 16.09.58.—При действии  $\text{SO}_3$  на фторолефины образуются четырехчленные сультоны, которые дальше реагируют с раскрытием цикла и образуют производные α-сульфополифторкарбоновых к-т, в которых сульфогруппа и карбоксильная группа связаны с одним атомом C. В реактор из боросиликатного стекла, содержащий 212 ч. очищ. безводн. мономерного  $\text{SO}_3$ , под давл. ~2,8 ат в течение 1 часа вводят 265 ч.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  при т-ре <80°. Ректификацией продуктов р-ции получают 442 ч. (92,8% от теории)  $\text{OCCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2$  (I), т. кип. 42°. К 180 ч. I прибавляют при 20° и перемешивании 0,3 ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . В результате экзотермич. р-ции образуется 136 ч. (75% от теории) фторангидрида  $\text{HOCCF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (II к-та с т. кип. 29°. К охлажденному до 10° р-ру 94 ч. фторангидрида II в 200 ч. лигроида при перемешивании прибавляют 9,5 ч. воды, смесь самопроизвольно кипит в течение получаса, затем отделившийся нижний слой отгоняют на водяной бане, получают в остатке 86 ч. (75% от теории) II, т. кип. 88—90°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,3604. Р-р 17,8 ч. фторангидрида II в 12 ч. NaOH в 500 ч. воды оставляют стоять на 18 час.

при 23—25°, а затем пропускают через хроматографич. колонку, содержащую катионит в Н-форме, колонку промывают дистил. водой до pH 5. После испарения воды при ~20° остаток сушат над  $P_2O_5$  4 дня и получают в виде гидрата  $HOOCCH_2SO_3H$ , т. пл. 45—47°. Получены также Ba- и Na-соли указанной к-ты. К охлажденному до 10° р-ру 36 ч. I в 140 ч. абс. эфира при переменеивании прибавляют 10,8 г.  $CH_3ONa$  с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела, перемешивают 1 час и оставляют на 2,5 дня, NaF отфильтровывают, фильтрат ректифицируют и получают 19 ч. (50% от теории) метилового эфира II, т. кип. 118°,  $n_D^{25}$  1,3500. Аналогично получают следующие эфиры II (указаны эфир, т. кип. в °C, давление в мм рт. ст.,  $n_D^{25}$ , выход в % от теории): изопропиловый, 132—134, нормальное, 1,3572, 47; 2,2,2-трихлорэтиловый, 111—113, 5,5, 1,4171, 48; тиофениловый, 98—99, 5,5, 1,4931, 42; н-октиловый, 85—88, 3—5, 1,3957, 70; полный эфир этиленгликоля, 124—125, 7, 1,3890, 51; *n*-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторамиловый, 98—99, 30, 1,3334, 30. Из  $C_6H_5ONH$  и I получают фениловый эфир II (36% от теории), т. кип. 91,5—92,5°/30 мм,  $n_D^{25}$  1,4350. В близких условиях из NaSCN и I при 20° получают тиоцианат II, т. кип. 87°/106 мм,  $n_D^{25}$  1,4567, *n*-бутиламид II, т. кип. 97—97,5°/4 мм,  $n_D^{25}$  1,4076,  $C_6H_5NHC(O)CF_2SO_2NHC_6H_5$ , т. пл. 39—42°, т. кип. 190—191°/4 мм. Аналогично получают (указаны соединения, т. кип. в °C при 20 мм рт. ст.,  $n_D^{25}$ , т. пл. в °C, выход в % от теории): *n*-октил-амид II, 163—164, 1,4237, —, 27;  $C_6H_5NHCOCF_2SO_2NH-C_6H_5$ , 250—270, 1,4561, —, 35; диэтиламид II, 120—121, 1,4092, —, 63; анилин II, —, —, 107—108, 98;  $C_6H_5NHCOCF_2SO_2H-C_6H_5NH_2$  (III), —, —, 218—219, 84; *n*- $CH_3O-C_6H_4NHCOCF_2SO_2H-C_6H_4NH_2$ , —, —, 201—203, 33; *n*- $CH_3OC_6H_4NHCOCF_2SO_2NHC_6H_4OCH_3$ , —, —, 177—179, 25; *N*-метиламилин II, —, —, 69—71, 70; морфолин II, —, —, 72—73, 45; дифениламид II, —, —, 75—76, 50; 1,4-бис-(фторсульфонилдифтороацетил)-2,5-диметилпиразин, —, —, 212—214, 64. К р-ру 1,2 ч. NaOH в 100 ч. воды прибавляют 1,2 ч. III (рН 6) и добавлением щелочи доводят рН до 8,9, р-р фильтруют, фильтрат упаривают в токе  $N_2$ . В остатке получают 8,1 ч. (99% от теории)  $C_6H_5NHC(O)CF_2SO_3Na$ . В автоклаве в 36 ч. I и  $H_2S$  (1000 ат) в токе азота при 20° встряхиванием в течение нескольких часов получают неочищ.  $FSO_2CF_2C(O)SH$ , т. кип. 57—65°/8 мм с выходом 21% от теории. Из 72 ч. I и 24 ч.  $NH_2CONH_2$  в петр. эфире при 25° получают 85 ч. неочищ.  $FSO_2CF_2C(O)NHCONH_2$ , т. пл. 150—152° (из  $CH_3OH$ ). Смесь 150 ч.  $CF_3CF=CF_2$  и 60 ч.  $SO_2$  нагревают 8 час. при 60° в автоклаве и получают 73,7 ч. (42,7% от теории)  $CF_2OS(O_2)CFCF_3$  (IV), т. кип. 46,5°. Из 23 ч. IV и 21,4 ч.  $C_6H_5NHCN_3$  в абс. эфире получают 19,7 ч. (62% от теории)  $FSO_2CF_2C(O)N(C_6H_5)(CH_3)$ , т. кип. 108—110°/2 мм,  $n_D^{25}$  1,3855. Полученные  $\alpha$ -сульфополифторкарбонные к-ты и их производные обладают бактерицидным и инсектицидным действием.

Л. Герман  
5Л121. Получение фторангидрида *N*-карбонилсульфаминовой кислоты. Voigt Dietrich. Verfahren zur Herstellung von *N*-Carbonyl-sulfamidsäurefluorid. [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. ФРГ 1043293, 30.04.59.— На соответствующий хлорангидрид действуют NaF. 649 г.  $OCNOSO_2Cl$  (о получения см. пат. ФРГ 928896, РЖХИМ, 1956, № 19, 62766) и 378 г. высшегоного измельченного NaF кипятят несколько часов, летучие в-ва отгоняют. Получают 525 г.  $OCNOSO_2F$ , т. кип. 62°, являющегося реакционноспособным полупродуктом.  
Б. Ф.

5Л122. Способ очистки щелочных алкилксантенов. Axford Ronald Denis, Hoffmann Erich, Holliday Raymond Arthur, Routley Walter Laurence. Process for the purification of alkali alkyl xanthates. [Timbrol Ltd]. Австрал. пат. 218423, 5.12.57.—Неочищенные влажные щел. алкилксантено-

ты очищают от примесей тиокарбонатов щел. металлов обработкой аммонийной солью к-ты ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_3PO_4$ ) при  $t$ -ре <100°. К 100 ч. неочищ. влажного  $C_2H_5OCCSNa$  (I), содержащего 3%  $Na_2CS_3$ , добавляют 4 ч. измельченного  $(NH_4)_2SO_4$ , сушат при  $t$ -ре <60° в вакууме 4 часа, охлаждают и получают подвижный кристаллич. I. Для ускорения р-ции целесообразно к смеси добавлять воду.

И. Дорман  
5Л123. Способ регенерации хлористого метила при прямом синтезе метилхлорсиланов. Zizka Jaroslav, Cermák Jiří. Způsob regenerace methylchloridu při přímé synthese methylchlorosilanů. Чехосл. пат. 89386, 15.04.59.—При прямом синтезе метилхлорсиланов из газообразных продуктов, гидролизированных 10%-ным NaOH и высушенных конц.  $H_2SO_4$ , выделяют  $CH_3Cl$  адсорбцией на активированном угле (АУ). Высушенный газ, содержащий (в об. %) 5,2  $H_2$ , 6,8  $CH_4$ , 1,7  $C_2H_6$  и 86,8  $CH_3Cl$ , со скоростью 3 л/час пропускают через адсорбер (А), заполненный 500 г АУ, предварительно высушенного при 110° в токе  $N_2$ , до тех пор, пока в выходящем из А газе (10,8%  $H_2$ , 51%  $CH_4$  и 8%  $C_2H_6$ ) не появится  $CH_3Cl$ . Ввод газа в А сразу прекращают и медленно нагревают его до 90°, получая сначала 5 л смеси 96,6%  $CH_3Cl$ , 0,6%  $CH_4$  и 2,8%  $C_2H_6$ , затем 60 л смеси 99,25%  $CH_3Cl$  и 0,75%  $C_2H_6$ . При нагреве А до 140° получают еще 5 л 99,5%-ного  $CH_3Cl$ . А. Мышкин

5Л124. Способ получения алкиларилгаллоидсиланов. Bažant Vladimír, Kurchňák Oldřich, Rathouský Jiří. Způsob výroby alkylyarylhalogensilanů. Чехосл. пат. 91287, 15.08.59.—Патентуется непрерывный способ получения алкиларилгаллоидсиланов р-цией арил- и алкилгаллоидсиланов в газовой фазе в присутствии катализатора (КТ) кислотного типа — смеси галогенидов алюминия с галогенидами металлов I и II группы периодической системы, КТ крекинга ( $Al_2O_3 + SiO_2$ ) или соли типа  $Al(BF_4)_3$ . 65 г керамич. черепков насыщают 10%-ным р-ром NaCl, сушат и помещают в реакционную трубку, через которую пропускают при 400° пары  $AlCl_3$ . Через нагретый до 500° КТ пропускают смесь  $(CH_3)_2SiCl_2$  и  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  в молярном соотношении 2:1 со скоростью 25 г/час. Продукт р-ции перегоняют и фракцию, содержащую 60—70%  $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$  в смеси с  $C_6H_5SiCl_3$ , непосредственно используют для произ-ва метилфенилсилоксанового электроизоляционного лака. Алкиларилгаллоидсиланы являются исходными продуктами для произ-ва силиконовых масел, лаков и каучука.

З. Смелый  
5Л125. Метод получения  $\beta$ -цианэтилтрихлорсилана. Jex Victor B., McMahon John E. Process for producing beta-cyanoethyl-trichlorosilane. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2837551, 3.06.58.—Акрилонитрил (I) вводят в р-цию с  $SiCl_2Cl_{n+2}$  ( $n \geq 2$ ) предпочтительно при 200—250° под давлением с образованием  $NCCH_2CH_2SiCl_3$  (II) и других мономерных и полимерных в-в. 0,11 моля I и 0,11 моля  $Cl_2SiCl_2$  нагревают во вращающемся автоклаве (емк. 300 мл) 2 часа, продукт р-ции разгоняют на колонке и выделяют 2 мл в-ва с т. кип. 80°/1,5 мм, содержащего 54,1% гидролизующего хлора, по данным ИК-анализа, представляющего II. Аналогично из  $Cl_3SiSiCl_2SiCl_3$  получают II с т. кип. 77—80°/4,5 мм. II может быть использован как мономер и как сырье для синтеза  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана. В. Вдовин

5Л126. Получение алкогалатов трехфтористого бора. Walters Robert R., Koblitz Francis F., Zeldin Lawrence, Girardot Peter R. Production of boron trifluoride alcoholates. [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2855440, 7.10.58.—Комплексы  $BF_3$  с низшими спиртами получают р-цией  $NaBF_4$  (I) с  $B(OR)_3$ , где R — алкил, и к-той [напр.,  $CH_3COOH$ ,  $(COOH)_2$ ,  $HCl$ ] в присутствии низшего спирта в качестве полярного р-рителя. Смесь 26,4 г мелкоизмельченного I, 8,32 г  $B(OCH_3)_3$  и 10 г  $CH_3OH$  кипятят при перемешивании в атмосфере  $N_2$  и добавляют 66 г р-ра  $HCl$  в  $CH_3OH$  (17,2 г  $HCl$ ), суспензию кипятят 60 мин., выделяющий-



ся  $\text{CH}_3\text{Cl}$  собирают в ловушке (выход 14%, считая на  $\text{HCl}$ ), реакционную смесь (РС) экстрагируют и фильтруют, из фильтрата отгоняют р-итель и перегонкой получают (выход 73%)  $4\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (II), т. кип.  $59-62^\circ/4$  мм. Р-цию можно проводить иначе: при нагревании замороженной смеси  $13,1 \text{ г I}$ ,  $4,16 \text{ г B}(\text{OCH}_3)_3$  и  $8,76 \text{ г HCl}$  в  $23,9 \text{ г CH}_3\text{OH}$  в течение 1 часа образуется II с выходом 53%. II применяются для получения эфиров или в качестве полупродуктов для получения  $\text{BF}_3$ . В близких условиях получают  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III), т. кип.  $57^\circ/5$  мм; III - диоксан, т. пл.  $138-139^\circ$ .

**5Л127. Способ получения алкилборгидридов.** Jenkner Herbert. Verfahren zur Herstellung von Alkylborwasserstoffen. [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 1064063, 11.02.60.—Алкилборгидриды (АБГ) получают р-цией алкилборгалогенидов ( $\text{R}_2\text{BCl}$ ,  $\text{RBCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{BCl}_3$ , где R — алкил) с р-ром или суспензией гидрида щел. металла или щел. металла (Na) и  $\text{H}_2$  при повышенном давлении и  $20-200^\circ$ . К суспензии  $19,3$  вес. ч. NaH в  $300$  вес. ч. технич. минер. масла с т. кип.  $192-200^\circ/1$  мм прибавляют по каплям  $65,7$  вес. ч. этилборхлорида [полученного из  $\text{BCl}_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$  в соотношении из  $2,2$  ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$  и  $1$  ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$ ] и кипятят полчаса, перегонкой получают  $35$  вес. ч. (94%) смеси гидридов, состоящей из  $2,1$  ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}$  и  $1$  ч.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2$ . В смесь  $63,5$  вес. ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$  [полученную из  $39,5$  вес. ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$  и  $24$  вес. ч.  $\text{BCl}_3$  при  $220^\circ$ ],  $60$  вес. ч. декана и  $15$  вес. ч. Na нагнетают  $\text{H}_2$  до давл.  $170 \text{ атм}$ , при перемешивании нагревают до  $170^\circ$  в течение 7 час., получают  $28$  вес. ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}$ . АБГ применяются для получения комплексных боргидридов в качестве восстановителей высокоэнергетич. топлив (в смеси с углеводородами или металлоорганич. соединениями) катализаторов полимеризации при произ-ве силиконов.

**5Л128. Процесс получения фосфорароматических соединений.** Ramsden Hugh E. Process for preparing aromatic phosphorus compounds. [Metal & Thermo Corp.]. Пат. США 2913498, 17.11.59.—Фосфорорганические соединения ф-лы  $\text{R}_n\text{PX}_3$ —I (I), где R — арил, X — галоген,  $n = 1, 2, 3$ , в частности  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  (II), получают взаимодействием  $\text{RMgX}$  с  $\text{PX}_3$  в присутствии  $\geq 1$  моля (на

$1$  моль  $\text{RMgX}$ ) циклич. эфира, напр.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$  (III), тетрагидро- и дигидропирана, 2-метил-III, тетрагидрофурилы, этилового эфира, 2-этокситетрагидропирана, N-метилморфолина. Р-цию можно вести в р-ителе, напр. в III, тетрагидропиране, ксилоле, кумоле,  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 2$  ( $n = 5, 6, 7, 8$ ) или их смесей и в атмосфере  $\text{N}_2$ . К комплексу  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ MgCl} \cdot \text{III}$ , полученному из  $4$  моль  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $4$  атомов Mg, добавляют при перемешивании в течение  $1,5$  часа р-р  $1$  моля  $\text{PCl}_3$  в  $1$  л III, при этом р-р закипает, кипятят еще  $5$  час., продукт выливают при перемешивании в воду (4 л), добавляют р-р  $150$  мл конц.  $\text{HCl}$  в  $500$  мл воды и разделяют образовавшиеся 2 слоя. Из органич. слоя (после сушки над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) отгоняют III при т-ре реакционной смеси  $173^\circ$ , а остаток перекристаллизуют из спирта, получают II, т. пл.  $78,5^\circ$ , выход  $78\%$ . После выделения из маточных р-ров выход II  $90\%$ . I применяют в качестве восстановителей, катализаторов, акцепторов  $\text{O}_2$ , дефторизирующих агентов, промежуточных в-в для получения инсектицидов. II является полимеризующим агентом в процессе получения кремнийорганич. слоев. Н. К.

**5Л129. Способ получения галогенсодержащих эфиров фосфорной кислоты.** Nagy Georges, James Daniel. Procédé de préparation d'esters phosphoriques halogénés. [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Etablissement Kuhlmann)]. Франц. пат. 1198196, 4.12.59.—Соединения ф-лы  $\text{PO}(\text{OR})_3$  (I), где R =  $\text{OCH}_2\text{CXR'CHXR''}$ , X = Cl, Br, R' = H, алкил, R'' — алкил, арил, получают р-цией  $\text{POX}_3$  при  $100^\circ$  с избытком ROH ( $\sim 5\%$  от стехиометрич.), напр.,  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$  (II),

$\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_2\text{OH}$  (III),  $\text{CH}_2\text{BrCBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ , в присутствии металлов II группы периодической системы или их солей, напр. хлоридов. Нежелательные примеси  $\text{PO}(\text{OH})_2$  превращают в  $\text{PO}(\text{OR})_2(\text{OCHNR'CHNR''OH})$

р-цией с эпиксисоединениями  $\text{R'CHOCHR''}$  (IV) (48 час. при  $20^\circ$  и 1 час. при  $70^\circ$ ). К  $0,6$  вес. ч. Mg-амальгамы прибавляют  $\sim 10\%$  свежеприготовленной смеси  $2022$  ч. II и  $459$  ч.  $\text{POCl}_3$  при  $\sim 60^\circ$ , затем при  $100^\circ$  вводят постепенно остальную часть смеси так, чтобы наблюдалось интенсивное выделение  $\text{HCl}$ . Р-цию заканчивают в вакууме при т-ре  $130^\circ$ . Через смесь барбатируют  $\text{N}_2$  (титрованием определяют кислотность) и под давлением подают рассчитанное кол-во IV (R' =  $\text{CH}_3$ , R'' = H). Продукт очищают, отгоняя легко кипящую фракцию при  $1$  мм рт. ст. в токе  $\text{N}_2$ . I применяют в качестве огнеупорных пропиток для пластмасс, красок, лаков, смазок, покрытий.

**5Л130. Процесс получения фосфорилированных производных эфиров, амидов или нитрилов оксикарбоновых кислот.** Cherbuliez Emile, Rabinowitz Joseph. Procédé de fabrication de dérivés phosphorylés d'esters, d'amides ou de nitriles d'acides hydroxycarboxyliques. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 344046, 15.03.60.—Соединения ф-лы  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{ORCOOH}$ , где R — алкил или алкилен, получают р-цией эфиров, амидов или нитрилов оксикарбоновых к-т с  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  или полифосфорными к-тами  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$  ( $n = 2, 7$ ) при  $100^\circ$  с последующим омылением полученных продуктов.  $9 \text{ г CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$  и  $40 \text{ г} (\text{H}_2\text{PO}_4)_{2,7}$  нагревают при  $100^\circ$  4 часа, продукт растворяют в холодной воде, нейтрализуют р-ром  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  по фенолфталеину, осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, фильтрат упаривают в вакууме до  $100$  мл и добавляют 4 объема спирта, выпадает осадок  $7,7 \text{ г}$  (27% от теории)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5)\text{OPO}_3\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I). Для омыления I растворяют в эквимолярном кол-ве разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , осадок  $\text{BaSO}_4$  отделяют, добавляют NaOH, кипятят  $1,5$  часа, смешивают с р-ром  $\text{BaCl}_2$  [ $1,5$  моля  $\text{BaCl}_2$ :  $1$  моль  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{OPO}_3\text{H}$ ]. После отделения осадка  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COO}-\text{Ba}_{0,5})\text{OP}-\text{O}_3\text{H}$  из фильтрата упариванием выделяют дополнительную порцию соли. Омыление этоксигруппы проходит на  $90\%$ .

**5Л131. Способ получения водорастворимого комплекса соли трехвалентного хрома и высшей органической кислоты.** Frynta Jiří. Způsob přípravy ve vodě rozpustného komplexu chromité soli s vyšší organickou kyselinou. Чехосл. пат. 91459, 15.08.59.—Патентуется способ получения растворимого в воде комплекса ф-лы  $(\text{RCOOCr}_{2,7} + \text{OH}-)\text{Cl}_4$ —(I), где R — алкил с  $11-21$  атомами C. I получают взаимодействием хромовой соли одновалентной неорганич. к-ты с эфиром или щел. солью органич. алифатич. к-ты в спиртово-щел. среде.  $60 \text{ г} 50\%$ -ного водн. р-ра NaOH растворяют в  $550 \text{ г}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и добавляют  $160 \text{ г}$  говяжьего жира, смесь кипятят  $20-30$  мин., охлаждают до  $55-60^\circ$ , добавляют  $267 \text{ г}$   $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нагревают еще  $15-30$  мин. при  $70-80^\circ$ , охлаждают, фильтруют и фильтрат, содержащий I, сохраняют при т-ре  $< 25^\circ$ . I применяют в виде  $1-10\%$ -ного р-ра для придания водоотталкивающих свойств текстильному волокну растительного, животного и синтетич. происхождения, причем эти свойства сохраняются после стирки или химчистки. З. Смелый.

**5Л132. Получение сероводорода и сероуглерода.** Getz John W., Timmerman Robert W. Preparation of carbon disulfide and hydrogen sulfide. [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2882131, 14.04.59.— $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  получают нагреванием перов S и газообразных углеводородов, содержащих  $\text{CH}_4$ , последовательно в трех зонах нагрева и трех реакционных зонах до  $475-650^\circ$ . Сначала образуется  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с выходом  $30\%$ , а т-ра в реакторе падает более чем на  $90^\circ$  ( $75-125^\circ$ ), повторное нагревание газов до  $475-650^\circ$  ( $600-650^\circ$ ) приводит к дальнейшему образованию  $\text{CS}_2$

и  $H_2S$  и падению т-ры менее чем на  $90^\circ$ , последующее нагревание до  $475-650^\circ$  ( $550-650^\circ$ ) ведет к дальнейшему образованию  $CS_2$  и  $H_2S$  и падению т-ры менее чем на  $40^\circ$  ( $35-85^\circ$ ) при давлении газов 2-6 ат. По одному варианту одна из реакционных зон содержит катализатор (КТ), промотирующий р-цию образования  $CS_2$ , а две другие зоны работают без КТ; по другому варианту одна зона работает без КТ, две другие с КТ. Приведены схема и графики. Г. Марголина

**5Л133.** Дегидрирование гидроароматических углеводородов в циклоолефины в присутствии свободного брома. Mullineaux Richard D., Raley John H. Dehydrogenation of saturated aromatic hydrocarbon to a cycloolefin in the presence of free bromine. [Shell Development Co.]. Пат. США 2867671, 6.01.59.—Смесь (в молях) 1 моноциклич. гидроароматич. углеводорода (циклогексана (I), метилциклогексана), декалина или тетралина с 0,1-1 (0,5-0,75)  $Br_2$  (или эквивалентного кол-ва соединения, способного выделять  $Br$  в условиях р-ции, напр.  $CH_2BrCH_2Br$ ) пропускают в паровой фазе в течение 0,001-10 (0,001-2) сек. через реакционную зону с т-рой 500-800° ( $550-750^\circ$ ) с последующим быстрым удалением остаточного  $Br_2$  и  $HBr$  из реакционной смеси, состоящей из циклоолефина и ароматич. соединения в соотношении  $\geq 1:1$ . По выделению из реакционной смеси ароматич. соединения гидроируют в соответствующее гидроароматич. соединение, которое рециркулируют на стадию контактирования с  $Br_2$ . При пропускании газообразной смеси I и  $Br_2$  в молярном соотношении 1:0,3 через кварцевую трубку диам. 4 см и объемом 35 мл при  $500^\circ/1$  ат (пробывание в реакционной зоне 0,7 сек.) и немедленном пропускании улетучивающихся из трубки газов через воду. NaOH достигнута 25%-ная конверсия пропущенного I и 99,9%-ная конверсия  $Br_2$  в  $HBr$  и органич. бромиды. В случае молярного соотношения I :  $Br_2 = 1:0,76$  и продолжительности пребывания смеси в реакционной зоне 1 сек. конверсия I составляла 63,8%, а конверсия  $Br_2$  99,5%. Конвертированный I состоял в основном в 4-м случае из 40% циклогексена и 0,4% циклогексадена, 28%  $C_6H_6$  и 1,6%  $C_6$ -бромидов при 31% потере, во 2-м случае из 28% циклогексена и 0,8% циклогексадена, 23,4%,  $C_6H_6$  и 11,5%  $C_6$ -бромидов при 35,5% потере.

**5Л134.** Получение мономерного циклического диена из полимерсодержащих углеводородов. Young Grayson Scott. Process of producing cycloolefin monomers from polymer-containing streams. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США. 2884468, 28.04.59.—Циклопентадиен повышенной чистоты ( $\geq 95\%$ ) получают паровым крекингом углеводородов, содержащих полимеры и сополимеры циклич. диенов (ЦД) при  $540-770^\circ$ , продукты р-ции фракционируют при  $290-340^\circ$  в разделительной колонне (РК) при пониженном давлении (давление паров 0,35-1,0  $kg/cm^2$ ). Фракцию или часть фракции, содержащую примесь полимеров и сополимеров ЦД, возвращают в РК и смешивают с продуктами р-ции, поступающими на фракционирование. Такой способ повышает выход и чистоту получаемого мономера. С. Вуколов

**5Л135.** Способ получения циклогептатриенов. Winberg Hilmner E. Process for making cycloheptatrienes. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2831906, 22.04.58.—1,3,5-циклогептатриен (I) и его производные получают пиролизом 7,7-дигалодибензил-[4,1,0]-гептана (II), одновременно образуется незначительное кол-во изомерных метилбензолов (III) и продуктов разложения. I и III разделяют фракционированием. Можно применять Cl-, Br-, F- замещ. I. I может также содержать алифатич. циклоалифатич. или ароматич. заместители <7 атомов C. Т-ра пиролиза  $400-1000^\circ$  (лучше  $450-550^\circ$ ). Время контакта от 0,01 до 60 сек. Р-цию проводят либо в пустом реакторе, либо в заполненном насадкой. В качестве насадки могут применяться стек-

ло и другие инертные материалы: неорганич. порошок, кирпич, керамика, инфузорная земля, магнезия, а также металлич. материалы, которые не разлагают галогеноводороды в процессе пиролиза. В вертикальный трубчатый реактор, заполненный насадкой из коротких стеклянных трубок, в течение 2,5 час. вводят в токе азота при  $490-520^\circ$  75 ч. 7,7-дихлорбензил-[4,1,0]-гептана (IV). Продукты р-ции конденсируют и после перегонки получают 24 ч. жидкой смеси углеводородов  $C_7H_8$ , кипящей при  $107-110^\circ$ ,  $n_D^{25} 1,4970-1,5030$ , содержащей 33% I и ~65% толуола и несодержащей галогена. Смесь 1 ч. малеинового ангидрида и 2,9 ч. полученного продукта смешивают с ~10 ч. кислоты и нагревают 12 час. Полученный неочищ. аддукт имеет т. пл.  $94-98^\circ$ . После перекристаллизации из *n*-гексана получен чистый аддукт с т. пл.  $102-104^\circ$ . Из 11 ч. полученной смеси углеводородов  $C_7H_8$  можно известным способом выделить 0,8 ч. зеленовато-желтого триэтильбромид. Аналогично из 7,7-дибромбензил-[4,1,0]-6-метилгептана получают метил-1,3,5-циклогептатриен; из 7,7-дихлорбензил-[4,1,0]-2-пропилгептана пропил-I; из 7-хлор-7-фторбензил-[4,1,0]-5-изопропил-2-метилгептана изопропилметил-I; из 7-бром-7-хлорбензил-[4,1,0]-4-изопропилгептана изопропил-I; из 7-бром-7-фторбензил-[4,1,0]-4-фенилгептана фенил-I; из 7,7-дихлорбензил-[4,1,0]-4-циклогексилгептана циклогексил-I; из 7,7-дибромбензил-[4,1,0]-3-метоксигептана метокси-I и др. Исходные дигалодибензил-[4,1,0]-гептаны могут быть получены из соответствующих циклогексенов и тригалометанов (см. РЖХим, 1956, № 1, 692). И. Брюсов

**5Л136.** Получение пентахлорциклогексена. Jacobi Ernst, Schoor Albert van. Verfahren zur Herstellung eines Pentachlorcyclohexenes. [E. Merck A.-G.]. Пат. ФРГ 1043326, 30.04.59.—Пентахлорциклогексен (I) с т. пл.  $70-72^\circ$  получают р-цией  $\alpha$ -гексахлорциклогексана (II) или смеси различных изомеров гексахлорциклогексана, основаниями, напр. аминами ( $CH_3NH_2$ ), при  $100-120^\circ$  в присутствии р-рителей, напр. кислоты (III) или толуола. Р-р 150 кг безводн. технич. II в 150 кг III обрабатывают 6 час. при  $100-120^\circ$  16 кг  $CH_3NH_2$  (газа). Массу перемешивают 1 час и охлаждают. Выкристаллизовавшийся  $CH_3NH_2 \cdot HCl$  отделяют, причем одновременно отделяется и непрореагировавший II. Жидкую часть вместе с 50 кг III, использованного для промывки, освобождают в вакууме от р-рителя, остаток растворяют с  $CH_3OH$ , осадок отделяют при  $15^\circ$  и промывают  $CH_3OH$ . Из метанольного р-ра добавлением петр. эфира выделяют 33,2 кг кристаллич. I с т. пл.  $70-72^\circ$ . Из маточных р-ров упариванием получают еще 2 кг I с т. пл.  $70-72^\circ$ . С учетом 65 кг непрореагировавшего II выход I 47,5%.

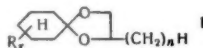
**5Л137.** Получение бифункциональных производных циклоалканов. Bartlett Jeffrey H., Hughes Vincent L. Preparation of bifunctional cycloalkanes. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2894038, 7.07.59.—Бифункциональные производные циклоалканов (БЦ) получают с высоким выходом р-цией циклоалкенов (Ц), имеющих функциональную группу ( $-CHO$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_2NH_2$ ), с  $CO$  и  $H_2$  в присутствии Rh-катализатора (КТ) (0,01-0,5 вес. % Rh) при  $60-200^\circ$  ( $90-150^\circ$ ), давл. 70,3-703  $atm$  ( $140,6-281,2$   $atm$ ), в инертном р-рителе ( $C_6H_6$ ,  $C_6$ - $C_{11}$ -парафины) при объемном соотношении р-ритель: Ц > 1,5:1,  $CO:H_2 = 1:1$ . В качестве КТ применяют металлич. Rh,  $RhO_2$ , соли, карбонилы и окислы Rh (предпочтительны окислы и хлориды) на носителе  $Al_2O_3$ , кизельгуре,  $SiO_2$  и др. (5% Rh от веса носителя) или смеси соединений Co с небольшими кол-вами Rh при соотношении Co:Rh = 100-1000:1. Ц получают р-цией сопряженного диена с производными акриловой к-ты или альдегида. 700  $cm^3$  тетрагидробензальдегида, 1200  $cm^3$  гексана и 0,4 г  $Rh_2O_3$  помещают в реактор и нагревают  $CO$  и  $H_2$  (1:1) до 35  $atm$ , т-ру поднимают до  $100^\circ$  и вводят еще  $CO$  и  $H_2$  до 246  $atm$ , р-ция протекает почти мгновенно,

порошки, и, а так-разлагают икальный на корот-одят в то-кло-[4,1,0]-г и после водородов 30, содер-ей гало-получен-и нагре-ет т. пл. на полу-получен-ым спосо-илибро-6-метил-; из 7,7-1; из 7-спептана 1,0/4-изо-бицикло-бицикло-з 7,7-ди-1 и др. гут быть и трига-1. Брусов Jacobi Herstel-1. Пат. (С) с т. огексана орицикло-Н<sub>2</sub>), при ла (III) 50 кг III (газа), кристал-одновре-Жидкую промыв-к раст-мывают р. эфира . Из ма-с т. пл. I выход 1. Фабричный зводных s Vin-es. [Esso 2894068, слоатка-цикло-группу CO + H<sub>2</sub> 5 вес.% (140,6-парафи- > 1,5:1, тич. Rh, стельны ре, SiO<sub>2</sub> инений и Co: кенного дегида-сана и O и H<sub>2</sub> ят еще овенно,

что видно по падению давления в реакторе. Продукт р-ции расслаивается на два слоя. Верхний слой отделяют, отгоняют р-ритель, остаток соединяют с нижним слоем и перегонкой смеси получают следующие фракции (перечислены часть от дистиллируемой смеси в %, т. кип. в °С/мм, карбонильное число, йодное число, гидроксильное число, примечание): 23, 82—89/1, 1,311, 0,009, 0,046; 41, 89—90/1, 1,353, —, 0,107, фракция содержит 87% цикло-С<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(CHO)<sub>2</sub> (I) и 13% цикло-С<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)CHO (II); 19, 90—94/1, 1, 263, —, 0,147, состав фракции 79% I и 21% II; 4, 95—120/1, —, —, фракция содержит 60% I и 40% II. Получено 71% I, 14% II. БЦ и их производные применяются в качестве пластификаторов, синтетич. смазочных масел, химикалий для сельского хозяйства и лекарств.

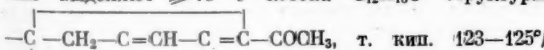
И. Дорман 5Л138. Способ проведения гидролиза изоборнилформата. Bukala Mieczyslaw, Blaszkowicz Jan, Roczniakowa Krystyna, Ziolkowa Stanislaw. Sposob przeprowadzenia hydrolizy mrowczanu izobornylu. [Zaklady Tworzyw Sztucznych «Puskow»]. Польш. пат. 42188, 19.09.59.—Гидролиз изоборнилформата (I) проводят в спирт. р-ре щелочи. Смесь 72 ч. 10%-ного спирта. р-ра NaOH и 28 ч. I кипят при перемешивании 15 мин., центрифугируют выделившийся HCOONa, промывают его ксилолом или толуолом, вновь центрифугируют, отгоняют от центрифугата спирт, оставшийся изоборнеол (II) перемешивают с водой, центрифугируют полученную суспензию, получают сухой чистый II.

А. Мышкин 5Л139. Способ получения диоксоланов. Petrie Peter S. Process for making dioxolanes. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2861080, 18.11.58.—1,3-диоксолан-флы (I) получают гидрированием и циклизацией эфи-



ра n- или m-R<sub>x</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CHON(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H (II), (где R — алкил с 1—18 C-атомами, x = 0—3, n = 0—2) при 50—200° (100—175°), давл. 14—35 ат в присутствии катализатора (КТ) (Pd, Pt) на угле, Ni Рэяна и др.). В катализаторе автоклав помещают 1 моль II, 5—10 г КТ (5% Pd на угле), продувают Н<sub>2</sub>, нагревают и вводят Н<sub>2</sub> до достижения требуемого давления, по окончании р-ции сбрасывают давление, КТ отфильтровывают, а фильтрат фракционируют при давл. 10—20 мм. Приведены результаты 19 опытов. Выходы I повышаются в присутствии уже неоднократно использовавшихся КТ.

И. Дорман 5Л140. Способ получения производных циклогексана, содержащих двойные связи в цикле, из окиси мезитила. Wiemann J., Martineau L., Le Thi Thu-an. Procédé de préparation de dérivés cyclohexaniques non saturés partir de l'oxyde de mésityle. [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1167941, 3.12.58.—Кетопроизводные циклогексана с двойными связями в цикле получают конденсацией 2 молей окиси мезитила (I) при 80—200° в присутствии Ва(ОН)<sub>2</sub> или ионита в качестве катализаторов. В 1-м случае получают смесь циклич. кетонов с СН<sub>3</sub>CO- или другой СО-группой, во 2-м случае, в частности в присутствии ионита Allasson A. S. или даукс I, получают при 100—150° смесь циклич. СО-производных циклогексана типа изоксилтана. Смесь 150 г торгового безводн. Ва(ОН)<sub>2</sub> и 200 г I нагревают 14 час. при 130° с перемешиванием, фильтруют, промывают петр. эфиром, отгоняют р-ритель и ~30 г I, а остаток перегоняют в вакууме, получают ~20 г изофорона и 120 г смеси ненасыщ. кетонов. При тщательной ректификации последних выделяют ≥ 75 г кетона C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O структуры



/12 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,520, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,992, диэлектрич. константа E<sub>24</sub>=11,47; семикарбазон, т. пл. 155—158°. Полученные кетоны применимы в качестве полупродуктов в произ-ве, в частности, ароматич. кетонов (катализич. гидрированием), красителей и фармацевтических.

Я. К. 5Л141. Дегидрирование смоляных кислот, содержащих серу. Gumlich Walter, Kränzlein Paul. Verfahren zur Dehydrierung schwefelhaltiger Harzsäuren. [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 1041037, 2.04.59.—Дегидрирование осуществляют над сульфидом W или Mo при 200—250° (лучше при 240—245°) и желателно в атмосфере N<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>. В этих условиях не происходит декарбосилирования к-т. 1500 ч. технич. смоляных к-т таллового масла, содержащих 90% смоляных к-т и 400—500 мг/кг серы, расщепляют под вакуумом в аппарате с мешалкой (для удаления воды), добавляют 700 ч. вольфрам-сульфидного катализатора (отношение S:W = 1:2,4—1:2,5) и сплав нагревают 5 час. при 240—245° при перемешивании в токе N<sub>2</sub> для удаления отщепляющегося Н<sub>2</sub>. После отделения катализатора (для облегчения процесса добавляют немного измельченного асбеста) в вакууме отгоняют немного нейтр. в-в и получают продукт, содержащий (по данным УФ-спектров) ≥ 70% дегидроабетиновой к-ты. После превращения в Na- или K-соль продукт используют в качестве эмульгатора при получении низкотемпературного бутадиестирольного синтетич. каучука.

Б. Фабричный 5Л142. Способ получения дициклогексиламмонийнитрата. Berty József, Bácskay Gyula, Ujhidy Aurél, Babos Barnabás, Kuhár Ferenc, Kalló Dénes, Katona József, Cserhagyi Andor. Eljárás dicitlohexilammoniumnitrit előállítására. Венг. пат. 145680, 15.12.59.—Описан непрерывный метод получения дициклогексиламмонийнитрата (I) из дициклогексилamina (II) и водн. р-ра NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. В реактор длиной 800 мм и внутр. диам. 67 мм подают 500 г 12,8%-ного р-ра NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и 135 г II в 1 мин., продукт р-ции отфильтровывают, промывают и сушат. Выход I 80—95%.

М. Коловертнова 5Л143. Способ получения изонитронов. Krümm Heinrich, Schnell Hermann. Verfahren zur Herstellung von Isonitronen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1061784, 31.12.59.—Изонитроны получают взаимодействием шиффовых оснований, смеси первичных аминов и оксосоединений или одних аминов с альдегидомоноперациатами (напр., ацетальдегидмоноперациат, пропиональальдегидмоноперациат, бутиральдегидмоноперациат (I), изобутиральдегидмоноперациат (II) в инертном р-рителе (бензин, эфир, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, толуол) при избытке альдегида и t-ре <50° [от -10° до +20°]. К 262 г 32%-ного р-ра I [получен пропусканием O<sub>2</sub> в смесь 237 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO и 23 мг (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co в течение 6 час. при -5°] в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO постепенно добавляют 45 г цикло-С<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub> при t-ре от -5 до 0°, через 0,5 час. разбавляют эфиром, нейтрализуют р-ром K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сушат над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и перегоняют, получают 70 г (91% на активный II) пропиал-N-циклогексилзонитрона, т. кип. 66—70°/0,2 мм. Аналогично получают метил-N-циклогексилзонитрон, выход 79%, т. кип. 73—78°/14 мм.

Е. Бугеренко 5Л144. Разделение изомеров ксилола. Hoff Melvern C., Burney Donald E. Separation of xylene isomers. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2848517, 19.08.58.—Смесь o-, m- и n-ксилолов (I, II, III соответственно) и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IV) контактируют в колонне, эквивалентной 5 теоретич. тарелкам (ТТ), по принципу противотока с BF<sub>3</sub>·HF при соотношении реагентов 1 моль BF<sub>3</sub> на 1 моль II, ≤ 0,5 моля BF<sub>3</sub> на 1 моль IV и 5—50 молей (7—15 молей) жидкой HF на 1 моль II в течение 2—30 мин. (≤ 20 мин.) при t-ре от -40 до +30° в отсутствие влаги. Дистиллят (Д), содержащий C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, I, II, IV и неароматич. углеводороды (УГ), отделяют от кубовой жидкости (КЖ), содержащей HF, BF<sub>3</sub>, II и C<sub>10</sub>-



ароматич. УГ, и удаляют из него HF и BF<sub>3</sub>, охлаждаются от -50 до -110° (от -90 до -110°) и выделившуюся смесь кристаллов III и I отделяют от маточного р-ра (MP); после перекристаллизации получают чистый III и второй MP (эвтектич. смесь I и III), из которого перегонкой на колонне (50 ТТ, флегмовое число 8) выделяют I и фракцию, состоящую из I и III. КЖ вместе с первым MP контактируют с BF<sub>3</sub> (1 моль) и жидкой HF (5-50 моль на 1 моль полиалкилбензола) при 30-75° (15 мин.-6 час.), при этом весь IV превращается в 1,3-диметил-5-этилбензол (V), а I и III — в II. Продукт р-ции (ПР) промывают низкокипящим УГ (пентан), который селективно абсорбирует неароматич. УГ; HF и BF<sub>3</sub> отделяют, ПР перегоняют, получая чистые V и II. Приведена технологич. схема.

И. Дорман

5Л145. Производство параксилола. Bloch Herman S., Geiser Edward M. Manufacture of paraxylene. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2894046, 7.07.59.—*n*-ксилол получают дегидрогенизацией 2-этилгексена (I) при 400-750° (450-650°), давл. 10-1000 мм рт. ст., объемной скорости 0,01-10, на катализаторе (КТ), состоящем из 26-43% соединений, Cr, 0,01-5% соединения щел.-зем. металла [CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> или MgO], из 1-6% соединения K (KOH или K<sub>2</sub>O) и носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Через стальную трубу (диам. ~19 мм, длина ~900 мм), наполненную КТ, пропускают при 500° I с объемной скоростью 0,25-0,35 при давл. 10-100 мм рт. ст. 660-685, октана 75-95. Оптимальные результаты получены с четырех- и трехкомпонентными КТ. При составе КТ 57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% K<sub>2</sub>O и 2,0% CaO, или 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1% K<sub>2</sub>O выход ксилолов соответственно (с учетом конверсии рециркулирующего октана) 77 и 70% (*n*-ксилола 33,3 и 30%); на двух- или монокомпонентном КТ (59,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 40,2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или 100% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), выходы ксилолов соответственно 67 и 22%, а *n*-ксилола 29 и 10%.

С. Розенфельд

5Л146. Получение дурола. McCaulay David A. Durene process. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2848541, 19.08.58.—Способ получения дуrolа (I) из псевдокумолa (II) заключается в контактировании II в кол-ве 25-400 об. % (50-150 об. %), считая на подаваемый II, с жидким HF-катализатором, содержащим ~3 вес. % воды, при 80-160° (120-140°) в течение такого времени (5-65 мин.), чтобы превратилось не >12 мол. % при этом, получают смесь, содержащую 80 мол. % I, изодурол (III) и пренилгол (IV). I (т. пл. ~80°) легко отделяется от III (т. пл. -24°) и IV (т. пл. -6°) фракционной кристаллизацией. I в присутствии жидкой HF превращается в изомеры тетраметилбензола (V), III и IV. При конверсии II, равной 12 мол. %, продукт р-ции содержит ~80 мол. % I; при конверсии II, равной 5-8 мол. %, 92 мол. % I. При диспропорционировании II, кроме I, образуются ксилолы (VI): *o*-VI и *m*-VI. Время контактирования зависит от т-ры, кол-ва HF и выражается следующими значениями (указано время контакта в мин., кол-во HF в мол. %, т-ра в °C): 320, 50, 100; 63, 50, 120; 15, 50, 140; 4, 50, 160; 160, 100, 100; 32, 100, 120; 8, 100, 140; 2, 100, 160; 106, 150, 100; 21, 150, 120; 5, 150, 140; 2, 150, 160. В литровый автоклав, снабженный мешалкой, вводят II и нагревают на ~30° выше необходимой т-ры р-ции. Жидкий HF (содержащий HF 99,5%) загружают в автоклав, смесь перемешивают, затем реакционную массу выгружают в полиэтиленовую колбу, погруженную в баню со смесью сухого льда и ацетона. В колбу добавляют ~1 объем холодной воды на 1 объем жидкой HF. Верхний углеводородный слой отделяют, нейтрализуют и фракционируют на колонке с 30 теоретич. тарелками. Проведены 4 опыта с использованием II 99,4%-ной чистоты. Результаты и условия проведения первого опыта (конверсия II 12 мол. %) следующие: загружают HF (100 об. %), т-ра р-ции 100°, время контактирования 10 мин., выделяют VI — 6 мол. % (в том числе *o*-VI 50%, *m*-VI 50%), три-

метилбензолы — 88 мол. % (в том числе II 96 мол. %, мезитилена 4 мол. %), V — 6 мол. % (в том числе I 85 мол. %, III 13 мол. %, IV 2 мол. %). Приведена таблица состава продуктов р-ции в зависимости от % диспропорционирования II.

И. Дорман

5Л147. Получение стирола и родственных соединений. Mayfield Franklin D., Shaw James Clifford. Production of styrene and related compounds. Пат. США 2831907, 22.04.58.—Этилбензол (I) и другие алкилароматич. углеводороды, содержащие ≥ 2 атомов C в боковой цепи (диэтилбензол, изопропилбензол, этилтолуол, этилнафталин и этилхлорбензол) дегидрируют в смеси с водяным паром над дегидрирующим катализатором (КТ). Процесс можно осуществлять как при нормальном, так и при повышенном давлении, напр. 2,8 ат. КТ — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O. Можно применять и другие КТ, приведенные, напр. в пат. США 2140833. Пар нагретый до т-ры < 500° смешивают с I, нагревают смесь до т-ры дегидрирования и пропускают над КТ при т-ре ~614°. Соотношение (в вес. %) I: пар = 1:1,5-2, т-ра реактора 540-650°, время контакта ~0,1 сек. Р-ция протекает без заметного образования побочных продуктов. В продукте содержится от 20 до 60% стирола (II). Выход II (в мол. %) 85-95 на разложившийся и 91,1 (от теор.) на пропущенный I. II и не вошедший в р-цию I разделяют разгонкой, причем I, не подвергшийся дегидрированию, может быть использован повторно. Приведена технологич. схема.

И. Бруссов

5Л148. Галогенирование замещенных ароматических соединений в боковую цепь. Mayor Rowland H. Side chain halogenation of substituted aromatic compounds. [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2844635, 22.07.58.—При галогенировании ароматич. соединений, содержащих алифатич. боковые цепи, под влиянием света в присутствии 0,1-10 вес. % алифатич. алкилгалоидов, таких как этилдиамин, диэтилентриамин (I), триэтилтетрамин (II), тетраэтилпентамин (III), пентаэтилгексамин, пропилгептамин и бутилгептамин, даже в присутствии ионов трехвалентных металлов (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Fe), происходит галогенирование только в боковые цепи. Кол-во применяемого амина зависит от кол-ва присутствующих в реакционной смеси ионов металлов: напр., при действии Cl<sub>2</sub> на ароматич. соединения в аппарате с железной мешалкой для предотвращения галогенирования в ядро необходимо применять 0,5 вес. % амина, а в присутствии 1 вес. % Fe-порошка или FeCl<sub>3</sub> 5-10 вес. %. В 200 г *m*-ксилола, содержащего 1 мл III, при 125-150° при освещении электролампы (150 вт) и перемешивании 18 час. пропускают Cl<sub>2</sub> с такой скоростью, чтобы происходило полное его поглощение, за это время поглощается 50% теоретич. кол-ва Cl<sub>2</sub>. Затем к реакционной смеси прибавляют еще 0,5 мл III, продолжают пропускание Cl<sub>2</sub> в течение 14,5 час. и получают гексахлор-*m*-ксилол, выход 84%. В тех же условиях в присутствии I или II (вместо III) 46% теоретич. кол-ва Cl<sub>2</sub> абсорбируются соответственно за 14 и 10 час. Аналогично можно проводить и бромирование ароматич. соединений в боковую цепь.

Н. Бекасова

5Л149. Способ фторирования ароматических соединений в ядро фторгалогенидами. Oláh György, Pavlath Attila. Eljárás aromás vegyületek halogenfluoridokkal történő magfluorozására. Венг. пат. 145778, 15.12.59.—Реакцию фторирования ароматич. соединений в ядро осуществляют в паровой фазе или в органич. р-рителе в присутствии катализатора — соединений типа XF<sub>3</sub> или YF<sub>3</sub> (где X — элемент III периода главной подгруппы, Y — V периода главной подгруппы периодической системы) или в присутствии комплексных соединений фторгалогенидов с BF<sub>3</sub>. Через 0,5 моля C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> пропускают со скоростью 0,3 моля в 1 час ClF<sub>3</sub>, 30 мл час N<sub>2</sub> и 10 мл час BF<sub>3</sub>, продукт р-ции промывают щелочью и перегоняют на колонке с >40 теоретич. тарелками, получают 4,3 (89,7%) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F.

С. Розенфельд

96 мол.%,  
м числе 1  
ена табл.  
от % дис-  
И. Дорман  
х соедине-  
es Cl<sub>2</sub>.  
unds. Пат.  
не алифат-  
омов С и  
л, этилто-  
прируют в  
катализат-  
е при нор-  
м. 2,8 ат.  
КТ, при-  
гретый до  
е до т-ры  
ре ~614°.  
ра реакто-  
протекает  
ов. В про-  
Выход II  
теор.) не  
И раздели-  
дегидриро-  
Приведена  
И. Брусов  
атический  
land Н.  
atic соот-  
ет. США  
атич. со-  
цепи, под  
алифатич-  
н, диэти-  
реактлен-  
ленполи-  
ции новов  
Fe), про-  
и. Кол-во  
существую-  
напр., при  
ате с жид-  
ирования  
ина, а в  
10 вес. ч.  
125—150°  
емешиваю-  
ю, чтобы  
время по-  
реакцион-  
кают про-  
ексахлор-  
присутст-  
ва Cl<sub>2</sub> об-  
Аналогич-  
т. соеди-  
Бекасова  
х соеди-  
зу, Рав-  
enfluori-  
145778.  
единений  
органич.  
лений тл-  
главной  
ы перно-  
сных со-  
оля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
30 мл час  
щелочью  
реклами,  
нефельд

**5Л1150.** Способ производства фторсодержащих соединений бензола. *Procédé de fabrication de composés benzéniques contenant du fluor.* [Soc. Solvay & Cie]. Белг. пат. 540882, 14.08.59.—Фторированные или хлорфторированные в ядре бензол и его производные получают отщеплением 3,2 или 1 молекулы HCl или Cl<sub>2</sub> соответственно от хлорфторированных в ядре циклогексана (I), циклогексена (II) или циклогексадиена (III) и их производных, получаемых фторированием хлорированных в ядре I, II или III и их производных фторидом металла (CoF<sub>3</sub>). HCl и Cl<sub>2</sub> отщепляют 1) водн. или спирт. едкой щелочью, катализат. путем, напр. в присутствии AlCl<sub>3</sub>, или термич. путем в присутствии Be-, Ca-, Fe-, Ni-, Co-, Al- или C-катализатора, 2) восстановлением 2-валентным металлом, напр. Zn-пылью в спирт. среде, щел. металлом в нейтр. или кислой среде, Н в момент выделения и т. п. 140 г продукта фторирования α-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> при облучении раствором в 200 мл CH<sub>3</sub>OH и при т-ре кипения к р-ру добавляют небольшие порции 100 г Zn-пыли (при слишком бурной р-ции колбу слегка охлаждают), кипятят 20 мин. и перегоняют, после отгонки при 59,7° азеотропа CH<sub>3</sub>OH + α-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, т-ра повышается до 65°, перегонку прекращают, когда проба дистиллята образует с водой лишь легкую муть. Дистиллят разбавляют 500 мл воды, отделяют жидкую фазу (40 г), сушат над CaCl<sub>2</sub> и фракционируют (в колонке Тода). Основной погон с т. кип. 82,5—83,5/715 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4645, состоит из чистого C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F. выход — 42% (теор.). В отходах присутствует C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl и хлорфторбензолы. Я. Кантор

**5Л1151.** Способ получения ароматических фторорганических соединений с использованием двойной соли фторида щелочного металла с пентафторидом йода. Oláh, György, Pavlák Attila. Eljárás aromás fluorvegyületek előállítására fémjódhexafluoridok felhasználásával. Венг. пат. 145579, 15.11.59.—Фторирование ароматич. соединений проводят ClF<sub>3</sub> в присутствии катализатора — фторида Al, Ti, Sb и Bi в р-рителе (CCl<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). 0,6 моля хлорнафталина C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub> растворяют в 180 г сухого CCl<sub>4</sub> и при перемешивании прибавляют 0,35 моля KJF<sub>6</sub> и 0,15 моля AlF<sub>3</sub>, кипятят 4 часа, затем в течение 3 час. пропускают газообразный ClF<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>, получают маслообразный продукт, т. кип. 280°, содержащий 27,9% F и 44,2% Cl, выход 53,8%. Этот метод применяют также для фторирования хлорсодержащего каучука. М. Коловертнова

**5Л1152.** Получение фенолов из ароматических карбоновых кислот. Barnard Robert D., Meyer Robert H. Production of phenols from aromatic carboxylic acids. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2852567, 16.09.58.—Ароматическую монокарбоновую к-ту (АК), имеющую, по крайней мере, один незамещ. атом-Н в ядре, в положении, соседнем с карбоксильной группой (остальные заместители в ядре устойчивы к окислителям, напр., фенил, алкил, алкоксигруппа, нитрогруппа, галоген), контактируют при атмосферном или повышенном давлении, т-ре 250—350° с соединением Cu (предпочтительно, CuO), при этом в результате окисления и декарбоксилирования образуется фенол (I). Опыты проводят в запаянной стеклянной трубке при молярном соотношении бензойная к-та (II): катализатор (Kt): 1: 1—2, при этом получены следующие выходы I в мол.%, считая на загруженную II (перечислены загруженный I, Kt, т-ра °C, время р-ции в час.): 0,57, II, —, 400, 16; 0,43 II, —, 450, 64; 0,40, II, —, 500, 16; 0,28, II, —, 525, 16; 0,73, бензоат Na, —, 500, 16; 0,0, бензоат Ca, —, 500, 16; 0,18, II, ZnCl<sub>2</sub>, 400, 16; 0,54, II, ZnCl<sub>2</sub>, 350, 64; 0,0, II, FeCl<sub>3</sub>, 400, 16; 0,0, II, CuCl<sub>2</sub>, 300, 16; 3,92, II, CuSO<sub>4</sub>, 350, 16; 0,0, II, Cu (поршок), 350, 64; 0,0, II, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 400, 16; 0,0, II, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 275—300, 16; 0,83, II, 2NiO, 300, 16; 0,75, II, 2Ag<sub>2</sub>O, 300, 16; 0,0, II, 2H<sub>2</sub>O, 300, 16; 9,5, бензоат Cu, —, 300, 16; 10,2, II, CuO, 350, 64; 9,4, II, CuO, 350, 16; 21,4, II, 2CuO, 300, 16; 23,6, II, 2CuO, 275, 16; 19,7, II, 2CuO, 250, 16; 27,2, II, 2CuO и C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

275, 16; 0,0, II, 2CuO, 300, 0,25; 8,48, II, 2CuO, 300, 0,5; 13,3, II, 2CuO, 300, 1,0; 8,6, бензойный ангидрид, 2CuO, 300, 16. Из таблицы очевидно, что наиболее эффективный КТ процесса — CuO и смесь CuO и C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При атмосферном давлении опыты проводят в цилиндрич. реакторе, заполненном CuO на кизельгуре (в гранулах) при т-ре 250—280° как на неподвижном слое Кт, так и на движущемся слое. II падают в токе инертного газа или пара или смеси их (водяной пар способствует уменьшению кол-ва побочных продуктов), получают воду, CO<sub>2</sub>, I, II фенилбензоат (III), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Органич. в-ва (ОВ) отгоняют; ~50% ОВ составляет непрореагировавшая II и ~50% — I, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, III. III гидролизуют в I и II, II рециркулируют. Выход I (считая на II) составляет 65 мол.%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — 12 мол.%. Конверсия III в I за один цикл ~20%. Если оба положения соседние с карбоксильной группой, замещены инертными заместителями, напр., 2,4,6-триметил II, то в основном, проходит р-ция декарбоксилирования, основной продукт — мезитилен. И. Дорман

**5Л1153.** Способ удаления фенолов из водных растворов. Wolf Friedrich, Bunge Margot. Verfahren zur Entfernung von Phenolen aus wässrigen Lösungen. [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 18333, 9.03.60.—Фенолы удаляют из водн. р-ров с помощью сульфированной фенолформальдегидной смолы, содержащей C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH в которой 50—70 мол.% от общего содержания фенольных компонентов. Р-р 0,8 моля Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,8 моля 30%-ного CH<sub>2</sub>O в 18,65 моля воды добавляют к 0,8 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, 16 час. нагревают при перемешивании на кипящей водяной бане, добавляют 1,82 моля C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, 1,82 моля NaOH и 51,6 моля воды, охлаждают до 65°, добавляют 5,23 моля 30%-ного CH<sub>2</sub>O (т-ра смеси 50°) и нагревают 4—5 час. при 100°. Полученный в результате р-ции гель обрабатывают обычным методом и получают катионит, который адсорбирует из водн. р-ра, содержащего 150 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH в 1 л, ~2,55 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH на 1 г сухой смолы, а из водн. р-ра, содержащего 1478 ммоль CH<sub>3</sub>COOH в 1 л, ~2 моля CH<sub>3</sub>COOH на 1 г сухой смолы. Сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола (емк. 5 мгкв/г) адсорбирует из водн. р-ров, содержащих 1686 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH в 1 л и 1500 ммоль CH<sub>3</sub>COOH в 1 л, соответственно 1,28 и 1,8 ммоль на 1 г смолы. А. Мышкин

**5Л1154.** Способ очистки технических фенолов. Höfling Wilhelm, Thiel Max, Linke Alfred. Verfahren zur Feinreinigung und Desodorisierung technischer Phenole. Пат. ГДР 18336, 8.03.60.—Технические фенолы очищают обработкой водяным паром при пониженном давлении. Смесь 200 мл технич. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, полученного из продуктов перегонки каменноугольной смолы и обладающего сильным запахом, и 600 мл воды кипятят при 5 мм, отгоняя (и одновременно добавляя) воду, содержащую примеси, после отгонки 300 мл воды получают чистый фенол. Аналогично очищают крезолы, 2-меркаптопентанол-3 и 2,2,4-триэтил-5-метилгексанол-4,3. А. Мышкин

**5Л1155.** Новый способ этерификации фенолов высшими алифатическими кислотами. Passedouet Henri, Roussos Michel. Nouveau procédé d'estérification directe des composés phénoliques par les acides aliphatiques lourds. [Soc. des Produits Chimiques de Bezons]. Франц. пат. 1175829, 2.04.59.—Реакцию между стехиометрич. кол-вами соответствующего фенола (изомерными крезолами и их смесями, ксилолами, галогено-, алкил-, фенил- и бензилфенолами, нафтолами и т. п.) и C<sub>8</sub>—22-кислотой проводят при 150—250° в атмосфере инертного газа или в вакууме в среде инертного р-рителя, способного образовывать с реакционной водой азеотропную смесь, в присутствии 0,5—10% (от веса реакционной смеси) алкил- или арилтитаната в качестве катализатора (КТ). По завершении р-ции КТ гидролизуют избытком воды и получают спирт или фенол, который может быть отмыт водой, отогнан с паром или

в вакууме, и  $\text{TiO}_2$ . Полученные эфиры малолетучи, многие из них обладают т. заст.  $< 0^\circ$  и высоким коэф. вязкости. В реактор, нагретый на масляной бане, снабженный декантатором и доходящей до дна трубкой для ввода  $\text{CO}_2$ , загружают 138 г олеиновой к-ты, 35 мл кислоты, 1,8 г тетрабутилтитаната и 60 г технич. крезоло («трикрезола») и вводят струю  $\text{CO}_2$ , нагревают смесь до  $\sim 205^\circ$ , возвращая в реактор кислот, отделяемый от воды в декантаторе. О ходе р-ции судят по кислотному числу (КЧ) периодически отбираемых проб, быстро падающему в течение 1-го часа, стремясь асимптотически к 0 после 10 час. протекания р-ции. Р-цию заканчивают при КЧ  $< 7$  (спустя 8—10 час.), смесь охлаждают, нейтрализуют избытком 20%-ного водн.  $\text{NaOH}$ , промывают водой до отрицательной р-ции на щелоч, обезивчивают 2%-ным активированным углем, после фильтрации отгоняют кислот в вакууме при  $100^\circ$  до постоянного веса и получают крезилолеат,  $d_4^{20}$  0,922,  $n_D^{20}$  1,491, выход — 85% от израсходованной олеиновой к-ты. Аналогично получены фенилолеат, т. кип.  $190-220^\circ/3$  мм,  $d_4^{20}$  0,925,  $n_D^{20}$  1,491, 2,4,5-трихлорфенилолеат,  $d_4^{20}$  1,090,  $n_D^{20}$  1,513 и в-во ( $d_4^{20}$  0,920 и  $n_D^{20}$  1,4782), полученное из «трикрезола» и алифатич.  $\text{C}_{10-12}$ -кислоты изостроения с КЧ 245, т. кип.  $152-163^\circ/15$  мм и  $n_D^{20}$  1,4434, синтезированной окислением альдегидов (по оксометоду из  $\text{C}_9-11$ -олефинов, продуктов крекинга газойля). Эфиры применимы в качестве высококипящих р-рителей, теплоносителей, пластификаторов хлорсодержащих смол и синтетич. каучуков, паразитицидов, в качестве полупродуктов в органич. синтезах.

**5Л156.** Способ получения метола термическим разложением *n*-оксифенилглицина. Drodziewicz Mieczysław. Sposób wytwarzania metylo-p-aminofenolu (metolu) przez rozkład termiczny p-oksifenylglicyny. [Spółdzielnia Pracy Chemiczno-Wytwórcza «Spoiwo». Польш. пат. 40062, 30.08.57.—Сернокислый метол (I) получают термич. разложением *n*-оксифенилглицина (II) при  $145-152^\circ$  в среде, состоящей из смеси 80% циклогексана, 10%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и 10%  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . 5 кг указанной смеси нагревают до  $135^\circ$ , при перемешивании добавляют 1 кг сухого порошка II, нагревают до  $152^\circ$ , перемешивают еще 3—4 часа, охлаждают до  $110^\circ$ , обрабатывают 3 кг 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разделяют слои, водн. слой экстрагируют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (для удаления смол), чистят активированным углем, небольшим кол-вом  $\text{Zn}$ -пыли и  $\text{NaHSO}_4$ , нагревают до  $95^\circ$ , фильтруют, упаривают до  $1/3$  объема, охлаждают и выкристаллизовывают I, который затем сушат при  $50^\circ$ . Способ позволяет получать I с высоким выходом, малым образованием смол и сокращенным временем р-ции.

**5Л157.** Способ получения 2,2-бис-(*n*-оксифенил)-пропана. Procédé de préparation du bis (p. hydroxyphényl)-2,2 propane. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1179377, 22.05.59.—Чистый 2,2-бис-(*n*-оксифенил)-пропан (I) получают с выходом  $> 85\%$  р-цией между  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$  (II) и ацетоном (в молярном соотношении 5:1) при  $0-50^\circ$  ( $15-25^\circ$  в присутствии  $\geq 85\%$ -ной (66°Bé)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моля на 1 моль ацетона), разб. равным кол-вом лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и катализатора 0,1—5 (0,3—1) вес.% меркаптоалкансульфокислоты, ее эфира или соли, за исключением солей металлов, дающих нерастворимые сульфаты ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  и т. д.) во избежание загрязнения продукта р-ции. В реактор из нержавеющей стали с мешалкой загружают 315 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавляют при перемешивании 300 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (66°Bé), охлаждают до  $15^\circ$ , добавляют 3 г тонкоизмельченного  $\alpha$ -меркаптоалкансульфоната  $\text{Na}$  и смесь 7,5 моля II и 1,5 моля ацетона в течение 30 мин. Спустя некоторое время I начинает кристаллизоваться, и т-ра смеси повышается до  $21-23^\circ$ . По истечении 0,5 часа перемешивают дополнительно 1,5 часа при  $17-18^\circ$ , жидкую тестообразную массу выливают в  $4230$  г воды, где завершается кристаллизация I с примесью II, осадок

отфильтровывают при  $30^\circ$ , промывают 500 г воды ( $30^\circ$ ), суспендируют в 2000 г воды, нейтрализуют остаточную кислотность 10 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и снова перекристаллизуют из горячей воды, освобождают от II перегонкой с паром, отсасывают, сушат при  $80^\circ$  и получают 313 г бесцветного I, т. пл.  $151-154^\circ$ , содержащего  $< 0,02\%$  золь. цвет 5%-ного спирт. р-ра его соответствует 0,3 по Ловибонду. Выход I 91,6%, считая на ацетон, и 86,1%, считая на II. Перекристаллизацией из  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  можно получить с выходом 95,2% I, т. пл.  $155-157^\circ$ . Из маточного р-ра экстрагируют этилацетатом 405 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**5Л158.** Способ получения 3-(*o*-алкоксифенил)-пропилгалогенидов. Морисита Хироси, Накао Санаэ, Сатода Исао, Иосида Дзиро, Омото Тосихиса, Иноуэ Такэси. [Нишон сянъяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2971, 24.04.59.—3-(*o*-алкоксифенил)-пропилгалогениды (I) получают р-цией 3-(*o*-алкоксифенил)-пропена-I с  $\text{HCl}$ . В 47 ч. 3-(*o*-метоксифенил)-пропена-I и 0,1 ч. перекиси бензоила (II) вводят  $\text{HBr}$  (газ) при  $\sim 10^\circ$  и прямом солнечном освещении, после поглощения 2-кратного кол-ва  $\text{HBr}$  по отношению к теоретич. оставляют стоять несколько часов в запаянной трубке на холоду, промывают водой, р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и перегонкой в вакууме выделяют 64,5 г (выход 85%) 3-(*o*-метоксифенил)-пропибромид (III), т. кип.  $98-100^\circ/2$  мм,  $114-115^\circ/6$  мм и  $119-120^\circ/7$  мм. Приведены еще 2 примера получения III в среде лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а также с прибавлением 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вместо II. 54 ч. 3-(*o*-этоксифенил)-пропена-I растворяют в 100 ч. лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавляют 0,5 ч. II, аналогично при  $\sim 10^\circ$  вводят 2-кратное кол-во (от теоретич.)  $\text{HBr}$ -газа, оставляют несколько часов стоять в запаянной трубке на холоду, разбавляют большим кол-вом воды, отделяют маслянистый слой, промывают водой и р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и перегонкой в вакууме выделяют 57 г 3-(*o*-этоксифенил)-пропибромид, т. кип.  $128-130^\circ/12$  мм.

**5Л159.** Способ получения полиоксиарилофенонов. Stanley Lester N. Process of preparing polyhydroxy arylophenones. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2854485, 30.09.58.—Полиоксиарилофеноны получают конденсацией *o*-оксиарилакарбоновых к-т (салициловая, 3-метил-, 3-хлор-, 3-метоксисалициловая, 2,4-диокси- и 2,3,4-триоксисалициловая) при  $45-75^\circ$  с эквивалентным кол-вом фенола (резорцин, *m*-, *o*-крезол, катехин, гваякол, *o*- и *m*-хлорфенол, пирогаллол) в присутствии смешанного катализатора, состоящего из 2,6 вес.%  $\text{POCl}_3$  и 1—3 вес. ч.  $\text{ZnCl}_2$ , в среде 85—98%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1—10 вес. ч.) в течение 3—20 час. 419 г  $\text{POCl}_3$ , 513 г 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 200 г безводн.  $\text{ZnCl}_2$ , 100 г  $\beta$ -резорциновой к-ты и 87,5 г резорцина при перемешивании нагревают ( $60^\circ$ ) в течение 0,5 час. и выдерживают при этой т-ре 8—10 час. до прекращения выделения  $\text{HCl}$ , реакционную смесь выливают в несколько литров ледяной воды, осадок отфильтровывают, промывают 5%-ным водн.  $\text{NaHCO}_3$ , растворяют в горячей воде, подкисленной  $\text{HCl}$ , обрабатывают Nuchar, небольшим кол-вом  $\text{Zn}$ -пыли и получают 120 г (75%) 2,2,4,4-тетраоксибензофенона, т. пл.  $202,5-203^\circ$ . Полиоксиарилофеноны применяют в качестве абсорбентов ультрафиолетовых лучей.

**5Л160.** Способ получения жирно-ароматических кетонов. Сергеев П. Г., Сладков А. М. Авт. св. СССР 117367, 6.02.59.—Алкилированный бензол или его производные окисляют воздухом в жидкой фазе 10—36 час. при  $110-210^\circ$  в присутствии 0,17—0,5% бензоатов  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Cu}$ . Через 60 г *n*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$  продувают воздух при  $110^\circ$  в присутствии 0,1 г бензоата  $\text{Ni}$ . Через 12 час. реакционную массу, содержащую  $\sim 40\%$  *n*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , перегоняют в вакууме, отбирая фракции с т. кип.  $118-119^\circ/15$  мм и  $129-130^\circ/15$  мм. 2-я фракция является *n*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ , т. пл.  $49-50^\circ$ , выход 20,2 г (78%), при нагревании с водн. суспензией хлорной из-



оды (30%),  
статочную  
стабильно-  
регоной  
аюг 313 г  
0,02%  
уег 0,3 по  
и 86,4%,  
С1 можно  
Из метох-  
С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ОН и  
А. Кентор  
нил)-про-  
Накая  
Омото  
нику кабу-  
-алкокси-  
ней 3-(о-  
метокси-  
(II) вво-  
освеще-  
по отно-  
часов в  
ой, р-ром  
вакууме  
нил)-про-  
115/6 мм  
олучения  
авлением  
нил)-про-  
добавляют  
ое кол-во  
ко часов  
пот боль-  
шой, про-  
и пере-  
нил)-про-  
Петрова  
фенонов.  
ly-hydro-  
гр.]. Пат.  
получа-  
алицило-  
2,4-диок-  
вимоляр-  
катахези,  
существо-  
6 вес.%,  
ой Н<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>  
3, 513 г  
эорцино-  
нагре-  
при этой  
С1, реак-  
ледяной  
5%-ным  
диоксид-  
кол-вом  
оксибен-  
оны при-  
вых луг-  
Дорман  
ских ке-  
Авт. св.  
или его  
азе 10-  
бензо-  
оудува-  
и. Через  
% n-Br-  
акции с  
фракция  
д 20,2 г  
уной н-

вести превращается в *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, т. пл. 251—252°, выход ~100%. 60 г о-О<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СН<sub>3</sub> окисляют в колонке с насадкой продуванием воздуха при 110° в присутствии 0,15 г бензоата Ni. Через 10 час. реакционную смесь, содержащую ~50% о-О<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub> и ~1,5% гидроперекиси, перегоняют в вакууме, отбирая фракции с т. кип. 88—89°/2 мм (22,2 г) и 158—159°/18 мм (о-О<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCH<sub>3</sub>, 25,4 г). При окислении 2-ой фракции получена о-О<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, выход ~100%, т. пл. 147—148°. Через 42 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> продувают воздух при 110° в присутствии 0,1 г бензоата Co. Через 36 час. продукт содержит 60% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOCH<sub>3</sub> (I), перегонкой в вакууме получают фракцию с т. кип. 61—62°/2 мм и I с т. кип. 78—79°/2 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 173°. Выход I ~80%, считая на исходный C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>. Щел. гидролизом I получают C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOON, выход ~100%. Б. Ф.

5Л161. Способ разделения фталевых кислот. O'Brien Joseph Paul. Phthalic acid separation process. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2897232, 28.07.59.—Смесь изофталевой (I) и терефталевой (II) к-т (молярное соотношение I:II <8) контактируют при ~100° с насыщенным солью (галогиды, сульфаты, фосфаты, карбонаты, нитраты, предпочтительно NaCl) водн. (2—15 об. % воды) диметилформамидом (III) в кол-ве, не превышающем теоретически необходимое для растворения I. Р-р I в III отделяют от II, охлаждают до 40—30°, I отфильтровывают, а фильтрат рециркулируют в зону контактирования. Растворимость I в жидком III 37 г в 100 мл, 10%-ный водн. III понижает растворимость I и II в ~2 раза, а NaCl восстанавливает в значительной степени потерю растворимости. Смесь 54 вес. % I, 43,5 вес. % II и 2,5 вес. % о-фталевой к-ты (IV) контактируют с р-рителем при 24° до его насыщения, осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха (2 часа) при 120°, промывают дистил. водой до отрицательной р-ции на Cl-ион. Приведены результаты опыта [перечислены об. % III, об. % воды, конц-ия NaCl, конц-ия к-ты в г в 100 мл, вес. % I, вес. % II, вес. % IV]: 90, 10, насыщ., 28,9, 90, 7, 3; 80, 20, насыщ., 16, 9, 88, 8, 4. И. Дорман

5Л162. Способ получения терефталевой кислоты, основанный на термической перегруппировке изомеров. Ratuský Josef, Šorm František. Způsob výroby kyseliny tereftalové, spočívající v termickém přesunu isomerů. Чехосл. пат. 91605, 15.09.59. Терефталевую к-ту (I) высокой степени чистоты получают перегруппировкой изофталата К (II) или смеси II, терефталата и фталата К под давлением при 400—500° в течение 20—120 мин. в присутствии катализатора Fe, Cu или Zn в атмосфере CO<sub>2</sub>. 48,4 г безводн. II и 2 г Fe (порошок) быстро нагревают в автоклаве в атмосфере CO<sub>2</sub> (30 атм) до 450—460° и выдерживают 30 мин., к продукту р-ции добавляют 3000 мл горячей воды и, не охлаждая, отфильтровывают Fe. К фильтрату добавляют HCl, выделившийся осадок отфильтровывают, кипятят с 4 × 300 мл воды, сушат при 140°/10 мм в течение 10 час., выход I 90,5%. Из I получают диметилтерефталат, выход 90%, т. пл. 140°. З. Смелый

5Л163. Получение диалкоксифенилтиопиридиноградной кислоты. Preparation of dialkoxyphenyl thiopyruvic acids. Emerson Oliver H. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2863915, 9.12.58.—2,4-диалкоксифенилтиопиридиноградной кислоты (I) обрабатывают 5—25%-ной водн. щелочью (4—5 молей на 1 моль I) в атмосфере инертного газа в присутствии сульфида щел. металла (предпочтителен Na<sub>2</sub>S) (0,5—1 моль на 1 моль I) при 5—100° (65—100°), получая с хорошим выходом 2,4-диалкоксифенилтиопиридиноградную к-ту (II), которая выделяется из р-ра добавлением воды и подкислением. II применяются в качестве полупродуктов для получения различных соединений, напр. диалкоксифенилацетонитрилов и β-(диалкоксифенил)-этиламин. Метоксифенил-, этилокси-, пропокси-, изо-

пропокси-, буюкси-II применяются для получения ку-местрола (III) и эфиров III (англ. пат. 693785, 710586), которые применяются в качестве добавки к корму скота. 40 г роданина, 50 г 2,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO, 150 г безводн. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 200 мл CH<sub>3</sub>COOH нагревают до 130° и выдерживают в течение 0,5 часа при этой т-ре, охлаждают, добавляют равный объем воды, смесь фильтруют, осадок промывают водой, горячим спиртом, получают 79 г 2,4-диметоксифенилтиопиридиноградной (IV), выход 93% от теории, т. пл. 275° (из *n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH). 20 г IV суспендируют в смеси 80 мл 15%-ного водн. NaOH и 20 мл 14%-ного водн. Na<sub>2</sub>S в токе N<sub>2</sub>, нагревают на водяной бане до полного растворения (17 мин.) и еще 5 мин., охлаждают ледяной водой и подкисляют 100 мл 10%-ной HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой, экстрагируют 200 мл CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, концентрируют при пониженном давлении до 70 мл. При стоянии выпадают желто-оранжевые кристаллы 2,4-диалкоксифенилтиопиридиноградной к-ты (V), т. пл. 168—170° (13,6 г, что составляет 82% от теории). При проведении р-ции без Na<sub>2</sub>S выход V 75%. К р-ру 8 г Na в 240 мл спирта добавляют конц. водн. р-р 24 г NH<sub>2</sub>OH · HCl, фильтруют и приливают к 24 г V, кипятят до прекращения выделения H<sub>2</sub>S (1 час), спирт отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в избытке воды. 5%-ного NaOH, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl (к-той) до pH 1,0 и осадок отфильтровывают. β-(2,4-диметоксифенил)-α-оксиминопропионовую к-ту (VI) выделяют экстракцией из фильтрата 200 мл этилацетата, упариванием в вакууме до 100 мл и добавлением 2 объемов бензола, получают 20,4 г VI (86% от теории), т. пл. 149°. Приведены примеры получения 2,4-диметоксифенилацетонитрила, ω-(2,4-диметоксифенил)-резацетофенона 3-(2,4-диметоксифенил)-4,7-диоксинкумарина, т. пл. 250—255° (из сп.), III, диацетата III, т. пл. 234—235° (из CH<sub>3</sub>COOH). И. Дорман

5Л164. Получение замещенных уретанкарбоновых кислот. Yshizuka Yoshio, Saito Jinon. [Kōrō gidzōcūintē]. Японск. пат. 2479, 22.04.57.—20 г HCl · O<sub>2</sub>CN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH обрабатывают при 0° 24 г *n*-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl, к р-ру по каплям прибавляют р-р NaOH в 110 мл воды при 15°, смесь фильтруют, фильтрат разбавляют 200 мл воды и подкисляют HCl, получают 22,3 г *n*-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, т. пл. 116—117°. Аналогично получают *n*-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, т. пл. 137—140°, *n*-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, т. пл. 109—111°, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, т. пл. 106—108°, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH, т. пл. 121—123°, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH, т. пл. 102°. Нагреванием полученных в-в выше их т-ры плавления или нагреванием с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> или со смесью диоксана с пиридином получают полиамиды, пригодные для волокон или пленок. Б. Ф.

5Л165. Арилсульфимиды. Ford Harry E., Shenk Wilbur J., Jr. Aryl sulfimides. [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2891979, 23.06.59.—Дополнение к пат. США 2848392. Арилсульфимиды общей ф-лы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I), где *n* = 1—2, или производные I, имеющие от 1 до 4 заместителей типа Cl, Br, F, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOH, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> в бензольном кольце, применяя в виде солей Ni, Co, Fe, Na, K как добавки при гальванич. покрытии никелем для увеличения блеска покрытия. 0,05 моля 1,2-дифеноксидан-*n*,*n*'-дисульфидхлорида добавляют при 50—55° в течение 30 мин. к 0,2 моля бензолсульфамида в р-ре 0,2 моля NaOH в 450 мл воды, перемешивают при 50—55° 30 мин., кипятят 1 час, оставляют на 12 час. Смесь разбавляют до 600 мл, доводят pH до 2,5 HCl (к-той). Избыток бензолсульфамида (3 г) отфильтровывают, к фильтрату приливают HCl при 50—60° до достижения 5%-ной конц-ии HCl. Осадок отфильтровывают при 35° и сушат. Выход 76,8%, т. пл. 229—234°. Для очистки продукт растворяют в 1 л воды, доводят до кипения, добавляют Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH 7,0, р-р обрабатывают активированным углем, фильтруют.

К фильтрату при 50—60° добавляют HCl до 5%-ной концентрации HCl. Кристаллы отфильтровывают при 35°, сушат при 40—50°. Выход I ( $n = 1$ ) 52,2%, т. пл. 233—238°. Аналогично можно получить  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ ,  $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ ,  $(\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ ,  $(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2)_2$ . Н. К.

5Л166. Метод получения сульфатуанидина. Ludsteck Dieter, Pasedach Heinrich. Verfahren zur Herstellung von Sulfaguandin. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1061315, 7.01.60.—Патентуется метод получения сульфатуанидина (I) обработкой солей гуанидина (II) ацетилсульфанилхлоридом (III) в среде тетрагидрофурана с последующим омылением образующегося ацетил-I води. щелочью без выделения из реакционной смеси и при одновременной отгонке тетрагидрофурана. 14 ч. влажного III (7,4% отщепляемого Cl, 43% воды) и 1 ч. NaCl энергично размешивают с 14 ч. тетрагидрофурана до полного растворения, органич. слой отделяют и в течение 1 часа прикапывают при 10—15° к смеси, полученной из 3,05 ч. нитрата II и 5,9 ч. натронной извести в 5 ч. тетрагидрофурана. После 30 мин. размешивания добавляют 6 ч. воды, еще через 30 мин. 11 ч. воды и 3,5 ч. 50%-ной натронной извести, продолжают размешивание еще 30 мин. и отгоняют р-ритель при атмосферном давлении, выдерживая реакционную массу в общей сложности 3 часа при 70°, pH смеси доводят до 7—8 добавлением конц. HCl (к-ты), прибавляют 9,5 ч. воды, 0,2 ч. активированного угля и нагревают до 100°, следуя далее обычным методом, получают 4,3 ч. I, выход 80%. В. Спиричев

5Л167. Способ получения дезаминированной колхициновой кислоты. Varetlaus Bruno, Furlenmeier André. Procédé d'obtention d'un acide colchicidique désaminé. [Uclaf]. Франц. пат. 1195222, 16.11.59.—1,2,3-триметоксибензо-[a, c]-циклопентадиен-1,3-карбоновую-8 к-ту (I) получают метилированием N-дезацетилтикоколхицина (II) смесью  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  (24 часа, ~20°), продукт, образующийся после упаривания р-ра, ацетилируют  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  в пиридине и выделяют N,N-диметил-II (III), выход 58%, т. пл. 169—170° (разл.),  $[\alpha]_D^{20} -150^\circ \pm 5^\circ$  (с 0,5;  $\text{CHCl}_3$ ); 1 г йодметилата III, т. пл. 201—203° (разл.), растворяют в смеси 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 8 мл воды, нагревают (4 часа, 40°) с 2,5 г  $\text{Ag}_2\text{O}$ , концентрируют и отделяют метиловый эфир 9-тиометил-I, выход 39%, т. пл. 159—160°,  $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$  (с 0,5;  $\text{CHCl}_3$ ), последний гидрируют над скелетным Ni в этилацетате и получают метиловый эфир I, выход 75%, т. пл. 152°,  $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$  (с 0,5;  $\text{CHCl}_3$ ), который гидролизуют 50%-ным спирт. NaOH (кипение 1 час) в I, выход 65%, т. пл. 184°,  $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$  (с 0,5;  $\text{CHCl}_3$ ). Э. Б.

5Л168. Способ получения алкильных эфиров ароматических карбоновых кислот. Kröber Hugo, Wirth Friedrich, Huchler Otto Hermann. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäurealkylestern. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1062691, 14.01.60.—Алкильные эфиры ароматич. карбоновых к-т получают взаимодействием галогенидов карбоциклич. ароматич. соединений, имеющих  $\geq 1$  атома галогена в ядре (Cl, Br), с спирт. р-рами алколютов щел. металлов (напр.,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{OK}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) в присутствии СО и катализатора [карбонилы или гидроксикарбонилы Fe, Co, Ni, Mo и Cr, а также  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{R}_3\text{P}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  или  $\text{R}_3\text{P}(\text{Ni}(\text{CO})_3$ , где R — алкил или арил] при 100—400° (300—380°) и давлении СО 5—500 ат. Смесь 126 вес. ч.  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 180 вес. ч. 30%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , 350 вес. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 3 вес. ч. порошка Ni помещают в автоклав, нагревают СО до давл. 140 ат и нагревают в течение 2 час. до 360°, затем охлаждают, фильтруют, из фильтрата отгоняют  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ , выход 89%, т. кип. 100—105°/40 мм. В близких условиях полу-

чают с выходами 76—87% диметиловый эфир терефталевой к-ты, т. пл. 140—141°, диэтиловый эфир терефталевой к-ты, т. пл. 39—42°, монобутиловый эфир терефталевой к-ты, т. пл. 160°, метиловый эфир  $\alpha$ -метоксибензойной к-ты, т. пл. 47°, диметиловый эфир изотерефталевой к-ты, т. пл. 63°, метиловый эфир  $\alpha$ -нафтойной к-ты, т. кип. 113°—118°/0,8 мм, и метиловый эфир дифенил-4,4'-дикарбоновой к-ты, т. пл. 219°. Е. Бутерева

5Л169. Способ получения оптически активной троповой кислоты. Fodor Gábor, Csepreghy György, Eljárás optikailag aktiv tropasav előállítására. [Egyesült Gyógyszer és Tápszergyár]. Венг. пат. 146013, 15.01.60.—Расщепление рацемич. троповой к-ты (I) на оптич. антиподы происходит под действием оптич. активных оснований *трео*-1-*н*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (II) с последующим разделением образовавшихся диастереомерных солей кристаллизацией. 26,7 г рацемич. I и 34 г L-(+)-II растворяют при 40—50° в 275 мл воды, фильтруют и вносят «затравку» [кристаллик L-(+)-II] при 25°, через 10—15 час. выделяются кристаллы (27 г) соли D-I и L-(+)-II, т. пл. 107°, при применении D-(—)-II, получают с таким же выходом соль L-I и D-(—)-II. Превращая эти соли в аммониевые и подкисляя их HCl, получают с выходом 77% соответствующие свободные к-ты, D-I, т. пл. 128°,  $[\alpha]_D^{20} + 72^\circ$ . С. Розенфельд

5Л170. Усовершенствованный способ получения ароматических нитрилов и имидов. Hadley David James, Stewart David Gordon. Improvements in the preparation of aromatic nitriles and imides. [The Distillers Co. Ltd.]. Англ. пат. 809704, 4.03.59.—Ароматические нитрилы и имиды получают пропусканием смеси  $\leq 2$  (1,5) об. % алкилзамещ. или моногалогенопропандиолов ароматич. углеводородов (алкил =  $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , в котором  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  и  $\text{R}^3$  — атомы H или низшие алкилы, а общее число атомов C  $\leq 4$ ), 1,5—4 молей  $\text{NH}_3$ ,  $\geq 5$  об. % или  $\geq 3$  молей  $\text{O}_2$  на 1 моль углеводорода 0,25—20 (0,5—5) сек. в паровой фазе при 300—500° (330—420°) над катализатором (KT) 0,1—10 (~5) вес. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  на активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно прогретой 12—24 час. при 1000—1500° и 3 часа (после нанесения  $\text{V}_2\text{O}_5$  в виде оксалата ванадия) при  $t\text{-ре} \geq 650^\circ$ . KT смешивают с инертным наполнителем (толченым кварцем, пемзой или карбундумом). Суспензию 1 вес. ч.  $\text{V}_2\text{O}_5$  в 5 объемах ч. дистил. воды обрабатывают при 90° 3—4 вес. ч. щавелевой к-ты, полученный р-р приливают к 19 вес. ч. прогретой 22 часа при 1400°  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8—16 меш), смесь выпаривают досуха при ~100° в сухой продукт нагревают 16 час. на воздухе при 380°, получают KT с 5 вес. % V. Одну часть KT (A) нагревают 2 часа на воздухе при 700°, другую часть (B) — 2 часа при 600°, 3-ю часть (B) — 2 часа при 500° и 4-ю часть (Г) — не подвергают термич. обработке. Над A, B, B и Г в нагретой U-образной трубке из пирекса пропускают смесь воздуха с 1,5 об. %  $n$ -ксилола и 6,5 об. %  $\text{NH}_3$ , продолжительность контакта 3 сек. Приведены таблица и кривые выходов терефталонитрила в зависимости от  $t$ -ры р-ции. При A температурный интервал максим. выходов (72—78%) достаточно широк 25° (с 450 до 475°), при B, B и Г этот интервал весьма узок (10°). Я. Кантор

5Л171. Хлорирование ароматических полиизоцианатов. Такума James Junkichi. Chlorination of aromatic polyisocyanates. [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2915545, 1.12.59.—Хлорированием ароматич. диизоцианатов (AI) (напр., *m*-фенилен-(I), 2,6-толилен-, нафтилендиизоцианатов и т. д.)  $\text{Cl}_2$  в присутствии безводн.  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeI}_3$  (лучше  $\text{FeCl}_3$ ) получают их три-тетрахлорзамещенные. В зону р-ции вводят  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ , которые под действием  $\text{Cl}_2$  превращаются в  $\text{FeCl}_3$ . Р-цию проводят при атмосферном давлении и  $t$ -ре, при которой исходный AI жидкий (напр., для фенилендиизоцианатов 140—200°). Р-цию проводят (непрерывно или пе-

риводическ  
заполнен  
стекла, ф  
стой или  
ной AI с  
1 вес. %  
тетрахлор  
пускают  
12 час. (п  
дом 90%  
40% мон  
тов (II).  
в 2, кол-  
молях, т.  
°C/мм, ее  
144—155/  
[т. кип. 1  
тетрахлор  
217/32 мм  
150, 157—  
160, 115—  
144—164/  
дуктами  
зонаных  
резин. В  
относитель  
ному све  
5Л172.  
Chemical  
Пат. США  
фатич. м  
обработк  
5 вес. %  
 $\text{CH}_3\text{CN} =$   
(R—H,  
H или низ  
регнант  
при  
рый нем  
завод эф  
том, эф  
отгоняют  
чают 3-м  
30 мм.  
24 г Mg  
физна, с  
водой, сл  
после су  
1-атилф  
9,6 г  $\text{C}_6$   
до 160°  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} =$   
0,5 мм.  
имиды  
плл, 56-  
дицикл  
(а-толи  
н-толи  
цирован  
щей п  
покрыт  
5Л173.  
разобс  
Японск  
5715 (с  
(I) пол  
(II) в  
нержав  
чей, на  
Cd или  
раздел  
в виде  
католи

терфтал-  
терфтал-  
фир тер-  
ф-метоксип-  
изотер-  
фтал-  
фир дифе-  
бутерено-  
войной  
у G у б  
ага. [Ege-  
т. 146013.  
ты (I) на  
ом оптич.  
аминиро-  
м обра-  
лизацией.  
ри 40—50°  
ку] кри-  
деляются  
107°, при  
выходом  
аммоние-  
ром 77%,  
пл. 128°,  
эвентельд  
получения  
у David  
movements  
ides. [The  
Аромати-  
и ем сме-  
диопропа-  
CR'R''R''',  
алкилы,  
≥ 0,6%,  
0,25—20  
30—420°)  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по  
прогретой  
анесения  
КТ сме-  
и кипи-  
и вес. ч.  
аут при  
р-р при  
00° Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
~ 100° и  
при 380°  
(а) нагре-  
(Б) —  
и 500° и  
тке. Над  
директо-  
% н-кси-  
контакте  
терфтал-  
А тем-  
(8%) до  
и Г этот  
Кантор  
низотер-  
ation of  
Chemio-  
вание  
лен-(I),  
2 в при-  
получают  
вводят  
которые  
о прово-  
которой  
иона на-  
или пе-

риодически) во вращающихся реакторах, тарельчатых, заполненных или пустых колоннах, изготовленных из стекла, фарфора или стали, нержавеющей, углеродистой или футерованной стеклом. Степень хлорирования АИ зависит от кол-ва FeCl<sub>3</sub>: в присутствии 0,1—1 вес.% FeCl<sub>3</sub> образуются три-, а 1,5 вес.% FeCl<sub>3</sub> — тетрахлорзамещ. АИ. Через 36,5 г I при 170—180° пропускают Cl<sub>2</sub> со скоростью 0,2 ммоль/час в течение 12 час. (поглощается 0,34 моля Cl<sub>2</sub>), получают с выходом 90% фракцию, т. кип. 92—107°/15 мм, содержащую 40% моноклор- и 60% дихлор-1,3-фенилендиизоцианатов (II). Аналогично получают (приведены АИ, кол-во в г, кол-во FeCl<sub>3</sub> в г, кол-во прореагировавшего Cl<sub>2</sub> в молях, т-ра р-ции в °C, т. кип. выделенной фракции в °C/мм, ее кол-во в г и состав в %): I, 188, 1,8, 3,6, 150, 217°/32 мм, т. пл. 76—78° (из гексана); II, 140, 3, 3,4, 150, 157—160/0,55, 224, III, 20, IV, 80; II, 35,2, 0,05, 0,13, 160, 115—128/0,24, 38,6, III, 90; II, 313,6, 2,4, 180—190, 144—164/0,5, 372, III, 10, IV, 90. АИ являются полупродуктами в произ-ве прочных и эластичных шнур, адгезионных покрытий и износостойчивых заменителей резины. Введение в АИ атомов хлора увеличивают их огнестойкость, стабильность по отношению к солнечному свету и т. д.

М. Долгая  
5J1172. Химический процесс. Balon Walter J. Chemical process. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2853518, 23.09.58.—Алифатические, циклоалифатич. или ароматич. карбонимиды (КД) получают обработкой (при 40—150°) органич. изоцианата 0,4—5 вес.% каталитически действующих фосфолина

CH<sub>2</sub>CH=CRCH<sub>2</sub>PR или фосфолидина CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub>PR' (R—H, низший алкил или алкилен, R'—низший алкил или фенил). Смесь эквимольных кол-в свежеперегнанного изопрена и дихлорфенилфосфина оставляют при ~20° до образования твердого аддукта, который измалывают, промывают лигроином, восстанавливают эфирным р-ром LiAlH<sub>4</sub>, обрабатывают водн. спиртом, эфирный слой промывают р-ром щелочи, сушат, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме, получают 3-метил-1-фенил-3-фосфолин (I), т. кип. 150—151°/30 мм. Реактив Гриньяра (из 65 г 1,4-дихлорбутана и 24 г Mg) обрабатывают при 0—5° 65 г дихлорфенилфосфина, смесь кипятят 2 часа, добавляют 1 л ледяной воды, слегка подщелачивают NaOH и из эфирного слоя после сушки и отгонки эфира отгоняют под вакуумом 1-этилфосфолин (II), т. кип. 78—82°/0,5 мм. Смесь 9,6 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO и 0,4 г I или II постепенно нагревают до 160° и после прекращения выделения CO<sub>2</sub> отгоняют C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=C=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, т. кип. 171—175°/12 мм, 110—120°/0,5 мм. Аналогично получают замещенные карбонимиды (указаны заместители, т. кип. в °C/мм): дипропил-, 56—58/11; дибутил-, 83—85/10; диаллил-, 58—60/10; дициклогексил-, 150—152/10; ди-(п-хлорфенил)-, —; ди-(п-толил)-, — (т. пл. 55—57°); ди-(п-метоксифенил)-, — (т. пл. 52—53°). КД применяют для произ-ва модифицированной целлюлозы (пат. США 2415034), находящей применение в качестве шпалты, ингридиента, покрывных композиций и пресспорошков. Я. Кантор

5J1173. Способ электролитического получения гидразобензола. Сугино Кинтиро, Сэкина Таро. Японск. пат. 4962, 12.06.59.—Дополнение к японск. пат. 5715 (см. РЖХим, 1959, № 4, 12751). Гидразобензол (I) получают электролитич. восстановлением C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (II) в шел. р-ре с применением катодов из Fe, Ni или нержавеющей стали, устойчивых к действию щелочей, на которые наносят губчатое покрытие из Sn, Zn, Cd или Pb в кол-ве > 0,05 моля/дм<sup>2</sup>. В электролизер, разделенный диафрагмой и содержащий катод и анод в виде Fe-пластины с площадью 25 см<sup>2</sup> (в качестве катода применяют 60 мл 10%-ного NaOH и 1 г Zn-

пыли, в качестве анолита 100 мл 10%-ного NaOH), при 75—85° в течение нескольких минут пропускают электр. ток с плотностью на катоде 25 а/дм<sup>2</sup>, при этом на катоде образуется губчатое Zn-покрытие с толщиной слоя ~0,06 моля/дм<sup>2</sup>. 20 г II подвергают электролизу при сильном перемешивании, электролиз заканчивается при ~1,2-кратном расходе тока от теоретич., I, т. пл. 126—127°, отфильтровывают и сушат, выход 91%, выход по току 76%. С. Петрова

5J1174. Улучшение в процессе восстановления. Benzie Robert John. Improved reduction process. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 832939, 21.04.60.—Ароматические диамины получают гидрированием соответствующих динитросоединений (ДН) в паровой фазе при 200—450° (200—350°) в присутствии NiS на активированном или аморфном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Молярное отношение H<sub>2</sub>: ДН = 30—200 (90): 1.9 ч. в 1 час 2,4-динитротолуола (I), нагретого до 90—95°, подают в испаритель, работающий при 200—210°, куда одновременно вводят 20 ч. в 1 час H<sub>2</sub>, подогретого до 225°. Смесь I и H<sub>2</sub> пропускают через камеру, заполненную Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 225°, охлаждают, конденсируют и получают смесь 63% 2,4-толилендиамина (выход 93%) и 37% воды и < 0,1% I. А. Мышкин

5J1175. Способ восстановления. Atkinson John Reginald, Hall Frank. Reduction process. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 807383, 14.01.59.—1,5-динитронафталин (I) восстанавливают Fe-порошком при 90—110° в присутствии жидкого ароматич. амина [анилина (II), толуидинов, хлоранилинов и диалкиланилинов], выход 1,5-диаминонафталина (III) ~90%. К кипящей смеси 500 вес. ч. II, 200 вес. ч. Fe-порошка, 150 вес. ч. воды и 20 вес. ч. CH<sub>3</sub>COOH, перемешивая, прибавляют 109 вес. ч. I, при перемешивании кипятят несколько часов и фильтруют, от фильтрата отгоняют II в паром и получают III с т. пл. 187—189°. Н. Б.

5J1176. Получение нафтилмеркаптоуксусных кислот. Hardy William B., Thelin Jack H., Furman Frank M. Process for naphthalene thioglycolic acids. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2884449, 28.04.59.—Нафтилмеркаптоуксусные к-ты или их эфиры получают р-цией моно- и динaftолов или их низших алкиловых, алкениловых или аралкиловых эфиров с тиогликолевой к-той (I) или ее эфирами в присутствии катализатора [арил- или алкансульфокислоты, HSO<sub>4</sub>, (HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, и др.] в атмосфере инертного газа при 20—175°. 72 ч. 1-нафтола, 50 ч. I и 50 ч. NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O нагревают в атмосфере N<sub>2</sub> при 115° до завершения р-ции, затем добавляют 200 ч. воды, охлаждают, осадок отфильтровывают и растворяют в 4500 ч. воды и 120 ч. 20%-ного NaOH. В р-р барботируют CO<sub>2</sub> до шел. р-ции, фильтруют и фильтрат подкисляют конц. HCl, выделяющуюся 1-нафтилтиогликолевую к-ту фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. I применяют в качестве полупродуктов для получения красителей. И. Дорман

5J1177. Способ получения анилида 2-окси-3-нафтойной кислоты. Iosif Alexandru, Lință Ion. Precede de fabricare a arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic. Рум. пат. 40877, 17.09.58.—Анилад 2-окси-3-нафтойной к-ты (I) получают р-цией 2-окси-3-нафтойной к-ты (II) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (III) в среде керосина в присутствии PCl<sub>5</sub> или SOCl<sub>2</sub>. В реактор, снабженный мешалкой и рубашкой, помещают 300 кг очищ. керосина (d 0,835, т. кип. 200—315°), 33 кг III и 60 кг II. Смесь при непрерывном перемешивании нагревают до 70°, затем прибавляют р-р 19 кг PCl<sub>5</sub> в 40 кг керосина, т-ра возрастает до 140°. Эту т-ру поддерживают 3 часа. После окончания р-ции смесь нейтрализуют безводн. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и декантацией отделяют керосин. Полученную пасту отжимают на фильтр-прессе, промывают водой, содержащей 0,5 г/л детергента (сульфированные жирные спирты или мыло). Получают 80 кг технич. I, выход 95%. Потери р-рителя на 2—3%. Т. Сладкова



5Л178. Новые энантиоморфные полигидронафталины и их выделение. Muller G. Nouveaux énantiomorphes polyhydronaphtaléniques et leur obtention. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1164582, 13.10.58.—dl-1-β-карбоксит-5-β-оксид-1,4,4а,5,8,8а-гексгидронафталин (I) (промежуточный продукт в синтезе резерпина) расщепляют хинином (II) или бруцином (III) в низших спиртах, лучше  $C_2H_5OH$ , или  $CH_3COOC_2H_5$ . При этом образуется малорастворимая соль I-I с II или III, которую отделяют и разлагают р-ром  $NaHCO_3$  в присутствии  $CHCl_3$ . 104 г dl-I растворяют в 400 мл  $C_2H_5OH$  и к кипящему р-ру добавляют 162 г II. Смесь кипятят 15 мин., охлаждают в течение 2 час., кристаллы отделяют, промывают ( $2 \times 100$  мл) холодным  $C_2H_5OH$ , отфильтровывают, сушат. Выход 417 г, т. пл.  $225^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -151 \pm 4^\circ$  (с 0,5; сп.). Соль суспендируют в 300 мл воды и 500 мл  $CHCl_3$ , добавляют 30 г  $NaHCO_3$  и перемешивают 3 часа до прекращения выделения  $CO_2$ . Отделяют слой  $CHCl_3$  и промывают его насыщ. р-ром  $NaHCO_3$ . Водн. слой после дополнительной экстракции  $CHCl_3$  объединяют с промывными водами, подкисляют 5 н. р-ром  $HCl$  до pH 2, добавляют  $NaCl$  до насыщения и оставляют на 1 час. Осадок отделяют, сушат при  $20^\circ$  в вакууме, получают 33 г I-I, содержащего ~3 г  $NaCl$ . После перекристаллизации из смеси спирта и эфира (1:1) получают I-I, т. пл.  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_D -85^\circ$  (с 0,5; сп.). Маточный р-р извлекают смесью  $CHCl_3$  и спирта (3:1), экстракт промывают водой (pH 4), сушат над  $MgSO_4$  и выпаривают. Остаток промывают  $CHCl_3$  и спиртом (3:1) и получают еще 3 г I-I,  $[\alpha]_D -84^\circ$ . Общий выход 80%. Р-р, полученный после выделения соли II с I-I, выпаривают. Остаток (содержит соль II с d-I и ~10% соли II с I-I) суспендируют в 300 мл воды, 500 мл  $CHCl_3$  с добавлением 30 г  $NaHCO_3$  в течение 1 часа. Слой  $CHCl_3$  отделяют и промывают дважды р-ром  $NaHCO_3$ , водн. слой промывают  $CHCl_3$ . Водн. слой и содовый р-р объединяют, подкисляют 5 н.  $HCl$  до pH 2, через 1 час отфильтровывают 21 г осадка, содержащего dl-I с увлажненным d-I,  $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$  (с 0,5; сп.). В фильтрате растворяют  $NaCl$  до насыщения, экстрагируют несколько раз смесью  $CHCl_3$  и спирта (3:1), экстракт промывают водой (pH 4), сушат над  $MgSO_4$ , упаривают досуха в вакууме. Остаток промывают  $CHCl_3$  и получают 16 г d-I, т. пл.  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} +83 \pm 4^\circ$ . dl-I растворяют в горячей воде (4 объема), охлаждают и выделяют 11 г d-I, т. пл.  $202^\circ$ , который вновь направляют на расщепление. Из фильтрата указанным методом выделяют d-I. Аналогично, применяя для расщепления dl-I эквивалентное кол-во III, получают с выходом 88% соль III с I-I, т. пл.  $210^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -40^\circ$  (с 0,5; сп.), из которой выделяют I-I,  $[\alpha]_D^{20} -85^\circ$ . Из спирт. р-ра получают соль III с d-I, из которой выделяют d-I. Из растворов  $CHCl_3$  выпариванием выделяют II или III.

Н. Кульбовская  
5Л179. Получение динафтиленфлуоренов. Lang Karl Friedrich, Willicks Winfried. Verfahren zur Herstellung von Dinaphthylenfluorenen. [Rütgerswerke-A.-G.]. Пат. ФРГ 1041951, 16.04.59.—Динафтилентифен (I) или замещ. I нагревают длительное время, лучше в присутствии ингибитора полимеризации, напр. гидрохинона, сначала без р-рителя или разбавителя, а затем в присутствии высококипящего р-рителя или разбавителя, напр.  $1,2,4-Cl_3C_6H_3$  (II). 10 г I, 25 г II и 5 г гидрохинона кипятят 16 час., затем добавляют 100 мл II и кипятят 7 час. Продукт р-ции смешивают с  $C_6H_6$  и отсасывают 11 г (88%) динафтиленфлуорена, желто-зеленые кристаллы, т. пл.  $326-328^\circ$ . Аналогично получают дибромдинафтиленфлуорен, выход 73%, т. пл.  $355-358^\circ$  (разл.; из II). Динафтиленфлуорены являются полупродуктами для синтеза красителей.

Б. Фабричный  
5Л180. Новый способ получения кислородсодержащих гетероциклических соединений. Hamaid

Noël. Nouveau procédé de préparation de composés hétérocycliques oxygénés. [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1165673, 28.10.58.—Кислородсодержащие гетероциклич. соединения получают из галогенэфиров общей ф-лы  $XROR'$  (X — атом галогена, преимущественно Br,  $R' = CH_3$  или  $C_2H_5$ ,  $R = (CH_2)_n$ , где  $n = 3-7$ ) при т-ре кипения реакционной смеси ( $\sim 100^\circ$ ) в присутствии катализатора — соли Fe. В колбу, соединенную с дистилляционной колонкой, помещают 15 г  $CH_3O(CH_2)_6Br$  и несколько мг  $FeCl_3$ . При нагревании смесь приобретает коричневатокрасную окраску. Продукт р-ции медленно отгоняют 3 часа, получают 5,5 г чистого оксациклогептана, выход 70%, т. кип.  $116^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4355$ ,  $d_4^{20} 0,8954$ . Тетрагидропиран аналогично получают из  $CH_3O(CH_2)_4Br$  с выходом  $\sim 100\%$ . При получении тетрагидрофурана из  $CH_3O(CH_2)_3Br$  и 2,5-диметилтетрагидрофурана из 1,4-диметил-1-бром-4-метоксипутана, выход 80%. Процесс может быть осуществлен в промышленном масштабе.

Т. Сладкова

5Л181. Получение производных 4-оксикумарина, замещенных в положении 3. Kreu Hans Georg. Verfahren zur Herstellung von 3-substituierten 4-Oxumarinderivaten. Пат. ГДР 15092, 25.07.58.—Реакцию 4-оксикумарина с α,β-ненасыщ. кетонами проводят в водн. среде в присутствии ионообменников, напр. полиалкилениминовых смол (ПС). Для непрерывного получения 3-замещ. 4-оксикумарина расплавленные исходные в-ва пропускают в отсутствие третьей фазы через нагретую до  $\sim 120^\circ$  устойчивую к нагреванию ионообменную смолу. Время р-ции 10–30 мин. 810 г 4-оксикумарина, 730 г бензальдегида, 2,5 л воды и 250 г ПС кипятят 1 час. После застывания масляной фазы воду сливают, остаток растворяют в ацетоне. ПС отфильтровывают, к фильтрату добавляют воды до прекращения появления мути. ПС можно использовать повторно. После высушивания получают 1050–1380 г (68–70%) 3-(фенил-β-ацетилацетил)-4-оксикумарина, т. пл.  $162^\circ$ . Расплав 500 г 4-оксикумарина и 450 г бензальдегида пропускают через обогреваемую до  $\sim 120^\circ$  колонку, наполненную ПС. Время пребывания реакционной массы в колонке  $\sim 30$  мин. Получаемый продукт имеет т. пл.  $150-155^\circ$ , выход  $\sim 550$  г (60%).

Б. Фабричный

5Л182. Способ непрерывного получения 2-метил-5-этилпиридина. Тарада Раки, Такэба Кандзю. [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3071, 27.04.59.—2-метил-5-этилпиридин (I) получают нагреванием под давлением смеси паральдегида и водн.  $NH_3$  в присутствии катализатора. Для осуществления непрерывного процесса смесь реагентов вводят в нижнюю часть одной из нескольких последовательно соединенных реакционных колонн, заполненных насадкой, а продукты р-ции отводят из верхней части колонны. Смесь 27 ч. паральдегида, 73 ч. 15%-го водн.  $NH_3$  и 2,7 ч.  $NH_4H_2PO_4$  непрерывно вводит со скоростью 65 л/час в первую колонну при  $200^\circ$ , а затем во вторую при  $220-230^\circ$  (давление в системе 50 ат), после чего выделяют I, выход 72,6%. Приведены еще 2 примера и схема технологич. процесса получения I.

С. Петрова

5Л183. Метод выделения гетероциклических азотсодержащих оснований из водных растворов. Bergman William E., Stalder William L. Method of recovering heterocyclic nitrogen bases from aqueous solutions. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2849358, 26.08.58.—Замещенные пиридины, в частности 2-метил-5-этилпиридин (I) и 2-метил-5-винилпиридин (II), извлекают из разб. водн. р-ров с помощью электролиза 0,01–0,5%-ный р-р I и 0–0,1%-ный р-р II со следом замещ. пиридинон помещают в анодное пространство, снабженное мешалкой, перед мембраной, пропускаемой для катионов и непроницаемой для анионов. В катод-

е composés  
la Recher-  
58.—Кисло-  
получают  
том галоген-  
 $C_2H_5$ , R =  
реакцион-  
лизатора —  
ионной по-  
скольким  
ричевато-  
отгоняют  
птана, вы-  
354. Тетра-  
(CH)<sub>2</sub>Br с  
(сн)рана из  
на из 1,4-  
и. Процесс  
маштабе  
Сладкова  
кумарина,  
s Georg.  
n 4-Оху-  
—Реакция  
проводят в  
напр. поли-  
ного по-  
тенные ис-  
лей фазы  
агрегации  
м. 810 г  
л воды в  
масляной  
апетоне,  
от воды до  
пользовать  
50—1380 г  
кумарина,  
а и 450 г  
аему до  
обесцвечи-  
лучаемый  
г (60%),  
абричный  
2-метил-5-  
К и д. в.  
онск. пат.  
получают  
дегида в  
ия осуще-  
нентов вво-  
последо-  
заполнен-  
верхней  
а. 15%-во-  
вводят со  
00°, а за-  
системе  
Приведе-  
Сса полу-  
Петровы  
ких азот-  
в. Berg  
v. Method  
aqueous  
2849358.  
2-метил-  
(II), по-  
ктролиз  
следами  
гравство  
ицаемой  
В катод-

ном пространстве за мембраной находится водн. насыщ. р-р I и II. При пропускании тока (плотность тока 0,1—1 а на 6,45 см<sup>2</sup>, лучше 0,1 а) I и II селективно проходят через мембрану и отслаиваются над насыщ. водн. р-ром. Для предотвращения полимеризации II в катодное пространство добавляют 0,01—5% ингибитора, напр. трет-бутилкатаехина NaSl, S. В качестве мембраны (см. канад. пат. 493562 РЖХим, 1956, № 1, 2323; пат. США 2636851 РЖХим, 1955, № 17, 38932) применяют катионообменные смолы (сульфированные фенолальдегидные смолы, сульфированные полимеры стирола, карбоксисмолы), частицы которых равномерно покрывают матрицу, изготовленные из полимеров (полиэтилена, полиизобутилена, вулканизированного натурального или синтетич. каучука, сополимера винилхлорида и виниловых эфиров низших алифатич. к-т). Электроды изготовляют из Pt, Pb, Fe, Hg или С. Приведена технологич. схема получения и выделения I и II, а также схема электролизера. Н. Кульбовская 51184. Стабилизация винилипиридинов. Mertz Clyde W. Stabilization of vinyl pyridines. [Phillips Petroleum Co.] Пат. США 2842551, 8.07.58.—Винилипиридины (ВП) стабилизируют сложными эфирами алифатич. C<sub>1</sub>—12 спиртов и HNO<sub>3</sub>, взятыми в кол-ве 0,01—5 вес. % (0,5—1,0 вес. %) по отношению к взятому ВП. К смеси, содержащей 95 вес. % 2-метил-5-винилипиридина и 5 вес. % 2-метил-5-этилпиридина, дивинилипиридина, диметилипиридина, пиколина и т. д., с т. кип. 143°/50 мм, прибавляют различные кол-ва ингибитора и нагревают при 140° при перемешивании. Смесь, не содержащая добавок ингибитора, заполимеризовалась через 8 час., содержащая 0,2 вес. % n-бутилнитрита, наполовину заполимеризовалась через 13 дней, а содержащая 0,2 вес. % изоамилнитрита, осталась жидкой в течение 4 дней. В. Волков

51185. Производство пиперидинов. MacLean Alexander F., Stautzenberger Adin L. Production of piperidines. [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2885402, 5.05.59.—Замещенные пиперидины получают нагреванием при 100—200° соединений ф-лы RC(O)R'C(O)R'' (I) (R, R' — одинаковые или различные заместители: Н или углеводородные остатки, которые могут иметь заместители, R' — триметиленовая группа, которая может содержать заместители) с избытком R''NH<sub>2</sub> (R'' = R = R') и H<sub>2</sub> под давл. 70—350 ат в присутствии катализатора гидрирования и, возможно, р-рителя. В частности, пиперидин (II) получают нагреванием глутарового альдегида (III) (1 моль) и жидкого NH<sub>3</sub> (2—20 молей, лучше 10 молей на 0,86 моля III) в присутствии скелетного Ni под давлением H<sub>2</sub>. Смесь 86 ч. III, 170 ч. жидкого NH<sub>3</sub> и 5 ч. суспензии скелетного Ni (3,5 ч. Ni и 1,5 ч. CH<sub>3</sub>OH) нагревают при перемешивании в автоклаве из нержавеющей стали под давл. 147 ат H<sub>2</sub> 2 часа при 175°. Продукт р-ции разбавляют 100 ч. воды и на колонке отгоняют азеотроп II с водой, который смешивают с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и отбирают азеотроп C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с водой. Избыток C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> отгоняют, оставшийся II перегоняют при 105—107°. Выход II 43 ч. От остатка, получающегося после удаления азеотропа II с водой, отгоняют воду и перегонкой в вакууме выделяют 17 ч. 1,5-диаминопентана, 11 ч. 1,5-диоксипентана и 8 ч. высококипящего остатка. Б. Ф.

51186. Способ получения тиоамидов α-замещенных изоникотиновых кислот. Кочетков Н. К., Кучерова Н. Ф., Хомутов Р. М., Будовский Э. И., Елдаков В. П. Авт. св. СССР 117618, 6.02.59.—α-Алкилпиридины (I пиридин) действием окислителей переводят в N-оксиды, которые без выделения нитруют до α-алкил-γ-нитропиридин-N-оксидов, полученные нитросоединения восстанавливают до α-алкил-γ-амино-I, которые превращают в α-алкил-γ-алонд-I. Последние цианируют цианидом Cu и нитрилы действием H<sub>2</sub>S превращают в тиоамиды замещ. изоникотино-

вых к-т. К 558 мл р-ра 54,7 г CH<sub>3</sub>COOH в CH<sub>3</sub>COOH, стабилизированного 5,5 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при перемешивании прибавляют 85 г α-этил-I так, чтобы т-ра смеси достигла 70—80°, и оставляют на 6—8 час. Р-ритель отгоняют в вакууме сначала при 40°, затем при 100° и 2—3 мм рт. ст. Остаток растирают в 112 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученный р-р прибавляют к смеси конц. HNO<sub>3</sub> с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Смесь нагревают 1,5—2 часа при 100°, оставляют на 6—8 час., выливают на лед и нейтрализуют NH<sub>4</sub>OH до слабокислой р-ции. После кристаллизации из воды получают 64,5 г (49%) α-этил-γ-нитропиридин-N-оксида, т. пл. 94—96°. 64 г последнего, 151 г Fe-опилок, 190 мл конц. HCl и 1800 мл CH<sub>3</sub>COOH кипятят, перемешивая, 8 час и оставляют на 6—8 час. Соли Fe отфильтровывают, осадок промывают CH<sub>3</sub>COOH, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH до сильнощел. р-ции и извлекают 6—8 раз эфиром. Перегонкой экстракта получают 41,4 г (89%) α-этил-γ-амино-I, т. кип. 128—130°/4—5 мм. 15,4 г α-этил-γ-амино-I растворяют при 10—20° в 40 мл 50%-ной HBr и при 0° прибавляют 13 мл Br<sub>2</sub>, после чего смесь обрабатывают р-ром 21,7 г NaNO<sub>2</sub> в 31 мл воды при т-ре от 0 до —7°, перемешивают 30 мин., прибавляют р-р 47 г NaOH в 47 мл воды при т-ре ≤ 25° и извлекают эфиром. Перегонкой экстракта получают 21 г (90%) α-этил-γ-бром-I, т. кип. 97—98°/30 мм. 21 г α-этил-γ-бром-I и 10 г цианида Cu нагревают 1 час при 160—170°, плав растворяют в NH<sub>4</sub>OH и извлекают эфиром. Перегонкой экстракта выделяют 11 г (73%) нитрила α-этилизоникотиновой к-ты, т. кип. 106—110°/29 мм. Р-р 11 г нитрила α-этилизоникотиновой к-ты в 11 г I и 8,7 г триэтиламина насыщают H<sub>2</sub>S (1 час). Смесь выливают в воду, осадок отфильтровывают и получают 11 г (87%) тиоамида α-этилизоникотиновой к-ты; хлоргидрат, т. пл. 212—214°. Б. Ф.

51187. Способ синтеза C-замещенных пиперазинов. Langdon William K. Aqueous feed process for synthesizing carbon-substituted piperazines. [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2835673, 20.05.58.—C-замещенные пиперазины (I) получают превращением соединений ф-лы H<sub>2</sub>NCHR<sup>1</sup>CHN<sup>2</sup>CHN<sup>3</sup>CHN<sup>4</sup>OH<sup>5</sup> (II) (где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> = H, алкил с 1—3 атомами C, причем сумма атомов C в R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> ≤ 3; R<sup>3</sup> = H или алкил с 1—2 атомами C; R<sup>4</sup> = алкил с 1—3 атомами C, сумма атомов C в R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> ≤ 3), содержащих по крайней мере 5 вес. % воды (20—50 вес. %), над Ni-катализатором (KT) гидрирования-дегидрирования в присутствии H<sub>2</sub> (70 ат, предпочтительно 3,5 ат) и т-ре 100—200° (125—150°), при соотношении 1 вес. ч. в 1 час на 2—4 вес. ч. KT. Конверсия II составляет 60 вес. %. Реактор (PT), представляющий собой трубу из нержавеющей стали diam. 25,4 мм, заполняют 310 г KT (609 мм), над KT помещают слой инертного наполнителя (304 мм), служащий в качестве предварительного подогревателя и сверху вниз подают II. PT снабжен рубашкой, в которой циркулирует теплоноситель, с помощью H<sub>2</sub> в PT поддерживают требуемое давление. Результаты ряда опытов представлены ниже (перечислены время опыта в час., давление в атм, т-ра в °C, скорость подачи питания в мл/час, % воды в питании, конверсия II в I в %, выход I в %): 6, 3,5, 130, 50, —, 78,0, 83,0; 3, 3,5, 130, 100, —, 71,0, 86,0; 3, 3,5, 140, 100, —, 76,5, 81,0; 6, 3,5, 140, 50, —, 74,5, 77,6; 6, 14, 140, 50, —, 58,5, 76,3; 6, 14, 140, 67, 25, 72,0, 84,2; 5, 3,5, 140, 67, 25, 76,6, 82,0; 4, 3,5, 140, 50, —, 66,5, 76,9; 5, 3,5, 140, 55, 10, 69,5, 78,4; 3, 3,5, 140, 100, 50, 80,4, 85,3. Применение воды II увеличивает выход I, кроме того увеличивает время действия KT. И. Дорман

51188. Производство гексаметилентетрамина. Boileau J. Procédé de fabrication de l'hexaméthylènetétramine. [Etat Français représenté par le Ministre de la Défense nationale et des Forces armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1167435, 25.11.58.—Гексаметилен-

тетрамин (I) получают р-цией формальдегида (II) с  $\text{NH}_3$  в среде спирта, плохо смешивающегося с водой, содержащего  $\geq 3$  атомов C. 18 ч. II растворяют в 50 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (III) и при 40° барботируют в р-р  $\text{NH}_3$ -газ. Отгоняют азеотроп III с водой, остаток охлаждают, отфильтровывают I и промывают его эфиром. Выход 90%. Отогнанный III декантируют и используют вновь. В колбу с колонкой и водоотделителем помещают 100 мл III, нагревают до 100° и постепенно приливают 90 мл II в 150 мл III, барботируя в р-р  $\text{NH}_3$ . Смесь кипятят отгоняя азеотроп III с водой и возвращая III в колбу до прекращения выделения воды. Р-р охлаждают и отфильтровывают I, выход 90%. В р-р 18 г II в 80 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (IV) при 40° барботируют  $\text{NH}_3$ . IV декантируют от р-ра I в реакционной воде, IV используют снова, воду отгоняют в вакууме и получают I с выходом 70%. Б. Фабричный

5Л189. Новые циклические производные мочевины. Yost Robert S. New cyclic urea derivatives. [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2887485, 19.05.59.—Соединения

ф-лы  $\text{XZNANHC}=\text{O}$  (I) (где A — алкилен с 2—3 атомами C, из которых  $\geq 2$  атома C находятся в цепи между смежными N-атомами, Z-алкилен с 2—18 C-атомами, из которых  $\geq 2$  C атома находятся в цепи между N и X атомами, X — атом Cl или Br) получают р-цией тионилалогенида с эквимолярным кол-вом

соединения ф-лы  $\text{HOZNANHC}=\text{O}$  в р-рителе при 30—110°. 260 ч. N-(β-оксэтил)-N,N'-этиленмочевины, полученной конденсацией мочевины с  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , и 600 ч. безвод.  $\text{SOCl}_2$  нагревают до кипения и добавляют по каплям в течение 2 час. 238 ч. очищ.  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  отгоняют, одновременно добавляя 348 ч. безвод. толуола, после чего смесь кипятят 16 час., охлаждают ледяной водой, осадок отфильтровывают, промывают толуолом и сушат при 60°, получая 288 ч. (90% выход) N-(β-хлорэтил)-N,N'-этиленмочевины, т. пл. 81,5—82°, 84—85°. I, имеющие большой молекулярный вес, особенно те, у которых Z-группа имеет 12—18 атомов C, весьма гидрофобны и применяются для придания водоотталкивающих свойств текстилю, коже, бумаге, а также для получения других в-в, одновременно оказывая на материал смягчающее и смазывающее действие. И. Дорман

5Л190. Производство меламина. Procédé de fabrication de la mélamine. [Soc. des Produits Azotés]. Франц. пат. 1161863, 5.09.58.—Меламин (I) получают полимеризацией дициандиамида (II) в присутствии  $\text{NH}_3$  под давл. 20 кг/см<sup>2</sup> и т-ре от 100° до т-ры плавления II. Установка для получения I состоит из последовательно соединенных 2 реакторов и приемника для отбора готового продукта. В нагретый автоклав (100 л) помещают 50 кг кристаллич. II, нагретого до 150°, и нагревают 4 кг  $\text{NH}_3$  до давл. 35 кг/см<sup>2</sup>. Через 30 мин. начинается р-ция и давление поднимается до 80 кг/см<sup>2</sup>, а т-ра до 350°. По окончании р-ции, автоклав охлаждают, удаляют  $\text{NH}_3$  и извлекают I, выход 99%. Приведена схема установки. Ю. Васильев

5Л191. Получение 1,4-феназинхинона. König Hans-Bodo. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Phenazinchinon. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1041500, 9.04.59.—1,4-диоксифеназин окисляют солью  $\text{HBrO}_3$  при 0—100°, лучше при ~20°. 0,5 г 1,4-диоксифеназина смешивают с 25 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , к перемешиваемой массе сразу прибавляют р-р 0,5 г  $\text{KBrO}_3$  в 7 мл воды, перемешивают 10 мин. при ~20°, добавляют 10 мл воды и через 4 мин. снова прибавляют 10 мл воды. Смесь охлаждают льдом и через 5 мин. приливают еще 10 мл воды. Через 6 мин. осадок отсасывают, промывают водой и высушивают. Получают 0,43 г (87%) светло-коричневого 1,4-феназинхинона, т. пл. 280° (близ Кюфлера, разложение со 150—200°). 1,4-феназинхинон является полупродуктом для синте-

за красителей, лекарственных в-в и средств для борьбы с вредителями. Б. Фабричный

5Л192. Получение 2-замещенных 4,5-дигидро-β-карболинов. Heneska Hans, Lorenz Rudolf, Timmler Helmut. Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten 4,5-dihydro-β-carbolinen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1044818, 14.05.59.—2-алкокси-4,5-дигидро-β-карболины, которые могут содержать заместители в бензольном ядре, обрабатывают первичными или вторичными аминами при 50—200° (80—150°). 5 г 2-этокси-4,5-дигидро-β-карболина и 20 мл пиперидина кипятят несколько часов. После разбавления смеси водой отсасывают выпавший 2-N-пиперидино-4,5-дигидро-β-карболин, выход 3 г, т. пл. 255° (из водн. пиперидина). Аналогично получают 2-(N-морфолино)-4,5-дигидро-β-карболин, т. пл. 245° (из сп.); 2-(N-метилпиперазино-N')-4,5-дигидро-β-карболин, т. пл. 257—259° (из диоксана); α-(4,5-дигидро-β-карболинил-2)-ацетокислуксусный эфир, т. пл. 168—171° (из сп.), и диэтиловый эфир (4,5-дигидро-β-карболинил-2)-малоновой к-ты, т. пл. 142°. Получаемые соединения являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в, красителей или инсектицидов. Б. Фабричный

5Л193. Получение цианурхлорида. Tachikawa Toshihisa, Matsumiya Susumi. [Куносима какаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3978, 20.06.57.—Железную трубку наполняют 1 л активированного угля, содержащего 17%  $\text{CuCl}_2$ . Трубку нагревают до 430° и через нее в течение 5 час. пропускают  $\text{ClCN}$  со скоростью 80 л/час. Получают 1070 г цианурхлорида. Б. Ф.

5Л194. Получение 3,3'-динизоксазола из ацетилена и окиси азота. Cramer Richard David. 3,3'-biisoxazole and its preparation from acetylene and nitric oxide. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2855402, 7.10.58.—3,3'-динизоксазол (I) получают р-цией  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ , а также окислами азота, диссоциирующими на  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в условиях р-ции, в присутствии инертного р-рителя [ $\text{CO}_2$ , изоксан, толуол, ацетонитрил (II), этилацетат, диоксан, циклогексан,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.] при давл. 7—105 ат и 50—150° (14—49 ат и 80—100°). В реактор (РТ) из нержавеющей стали загружают 20 г II, охлаждают до 0° и вакуумируют, затем добавляют 0,5 г  $\text{C}_2\text{H}_2$  и 1,3 г  $\text{NO}$ , медленно нагревают (3 часа) при непрерывном встряхивании до 90°. Продукт р-ции (ПР) соединяют с ПР трех опытов, проведенных с 2 г  $\text{C}_2\text{H}_2$  и 5,2 г  $\text{NO}$  до объема 10 мл,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  отфильтровывают и перегонкой фильтрата получают фракции с т. кип. 58°/13 мм—63°/7 мм и с т. кип. 63°/2—4 мм и твердый остаток (ТО). Фракции соединяют, перегоняют на колонке (20,3 см) и выделяют 2 г жидкости с т. кип. 48°/7 мм, из которой при стоянии при ~20° в течение нескольких дней выпадают кристаллы I, т. пл. 63°, идентичные с ТО, растворимые в органич. р-рителях, нерастворимые в воде 3 г I в 100 мл 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляют при 10—15° 10 г  $\text{KMnO}_4$  в 3-изоксазолкарбоновую к-ту (III), т. пл. 149°, эквивалент нейтр-ции (ЭН) 115, III превращают в амид, т. пл. 134—135°, р-цией с  $\text{SOCl}_2$  и последующей обработкой  $\text{NH}_3$ . Эфиры III являются пластификаторами ацетилцеллюлозы. Нагреванием 14,5 г  $\text{C}_2\text{H}_2$  и 28 г  $\text{NO}$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 85° и давл. 42,2 ат в течение 3¼ час. получают: 10 г I, т. кип. 85°/5 мм; 1,8 г изоксазол-3-карбонсальдегида (IV), т. кип. 60°/40 мм; 3,1 г 3-дианоизоксазола, т. кип. 70°/25 мм. Из IV получают 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—206°. И. Дорман

5Л195. Получение соединений ряда бис-(β-галлоэтил)-изоксазолидиния. Ishidate Morizo, Sakurai Kaneo. [Дайдан ходзин якури кянкюкай]. Японск. пат. 2975, 20.05.57.—45 г 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 41 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  обрабатывают при т-ре < 10° 9 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 26 г хлоргидрата бис-(β-хлорэтил)-γ-хлорпропиламина, перемешивают 3 часа и оставляют на 16 час. Продукт р-ции подкисляют  $\text{HCl}$ , концентрируют в ва-



куме и остаток обрабатывают 0,2 н. пикратом Na. Получают 32 г пикрата бис-( $\beta$ -хлорэтил)-изоксазолидина, т. пл. 87—91°.

5Л196. Устройство для получения терефталата калия. Ratuský Josef, Šorm František, Novosad Jan, Bažant Vladimír. Zafizení na výrobu tereftalanu draselného. Чехосл. пат. 89919, 15.05.59.— Сухую сыпучую смесь фталата К пропускают через три бункера, расположенные один над другим, в которые вводят  $\text{CO}_2$  при 20—80 атм, затем подают на два противовращающихся шнека, расположенных в обогриваемой при 350—450° трубе. Смесь, продвигаясь по трубе, плавится, образующийся терефталат К дробится шнеками и сыпается в бункеры, откуда отводят  $\text{CO}_2$ . Время р-ции 0,5—30 час.

А. Мышкин  
5Л197. Катализатор процесса дегидрирования. Pitzer Emory W. Catalyst and dehydrogenation process. [Phillips Petroleum Co.] Пат. США 2866794, 30.12.58.—Для дегидрирования моноолефинов, алкилпиридинов и жирноароматич. соединений предложен катализатор (КТ), содержащий 10—60% KF, 20—89,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 0,2—20%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Бутен-2 (I) пропускают с водяным паром при 610°, объемной скорости 400 и соотношении 12:1 над КТ состава: 35,2% KF, 62,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 2,4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде таблеток (диам. 3,1 мм) и получают дивинил (II) с выходом 19,5%, конверсия I 22,9%. При использовании KCl вместо KF конверсия I и выход II соответственно 3,8 и 3,8%, KBr 3,6 и 3,4%, KJ 6,2 и 5,6%, KOH 16,8 и 14,7,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  22,3 и 19,7%.

А. Мышкин  
5Л198. Катализатор, получаемый из галогенида циркония и алкильного эфира фосфорной кислоты и его применение. Zimmerschied Wilford J., Rylander Paul N. Zirconium halide-alkyl ester of phosphorus acid catalysts and use thereof. [Standard Oil Co.] Пат. США 2854498, 30.09.58.—Катализатор (КТ) полимеризации олефинов получают нагреванием смеси галогенидов Zr (предпочтительно  $\text{ZrCl}_4$ ) с алкиловыми эфирами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{HPO}_3$  (алкил содержит  $\leq 6$  атомов С, молярное соотношение галогид: алкил = 0,35—0,75) при 150—300° до прекращения выделения галогид-алкила и прокаливанием полученного продукта при 400—600° (450—500°) на воздухе (1—4 часа) до тех пор, пока КТ не станет белым, что указывает на полное выгорание углерода. КТ можно промотировать добавкой небольшого кол-ва (напр., 0,1—5 вес.%) HCl, HBr,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , применяют его в виде порошка, твердых частиц, таблеток и шариков в неподвижном или движущемся слое. К 50,4 г  $\text{ZrCl}_4$  добавляют по каплям 91 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$ , т-ру реакционной смеси поднимают до 240° и отгоняют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , получают непрокаленный КТ. Часть некальцинированного КТ нагревают на воздухе 4 часа при 450—500° до тех пор, пока он станет белым, загружают в автоклав из нержавеющей стали (50 г), добавляют 56 г пропилена и при перемешивании нагревают (200°) в течение 2 час., получают 35 г жидкого полимера,  $n_D^{20}$  1,4270 (конверсия 62,5%). КТ можно применять при алкилировании ароматич. гетероциклич. углеводородов и изопарафинов олефинами, при изомеризации олефинов и алкилбензолов (ксилолы, триметилбензолы и т. д.), при десульфировании или гидродесульфировании бензиновых S-содержащих фракций, при дегидрировании боковых цепей алкиларенов, при обработке моторных топлив для улучшения их антидетонационных качеств, при произ-ве меркаптанов из  $\text{H}_2\text{S}$  и олефинов, карбоновых к-т из олефинов, CO и  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Потерявший в процессе работы активность КТ регенерируют обработкой  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ . Перед регенерацией из КТ экстрагируют примеси при 50—200° под давлением, достаточным для поддержания р-теля в жидкой фазе.

И. Дорман  
См. также: Ацетиленовые соединения, окислительная конденсация 5Ж89. Фторорганические соединения

5Ж270. Метилэтилкарбинол, гидрирование 5Ж41.  $\alpha$ -Окиси ряда ацетиленов 5Ж48. Гидроперекиси, разложение 5Ж33, 5Ж34, 5Ж35. Оксосинтез при повышенном давлении 5Ж114, 5Ж115. Карбоновые кислоты, электрохимич. синтез 5Ж54. Метилловые эфиры карбоновых к-т, получение 5Ж53. Фторацетамид, применение 5Л1457. Алюминийорганические соединения 5Ж245—5Ж249. Кремнийорганические соединения 5Ж250—5Ж259. Фосфорорганические соединения 5Ж261—5Ж265. Фосфорорганические соединения, получение 5Л537, 5Л546. Гексахлорциклопентадиен, получение 5Л1459. Циклогексанол, дегидратация 5Ж81. Ароматические углеводороды 5Ж149, 5Ж150. Алкилбензолы, изомеризация 5Ж32. Алкилтерфенилы, синтез 5Ж91. 3,5-Дифенилфенол, синтез 5Ж93. Ароматические и гетероциклические кетоны, синтез 5Ж172. *n*-Толуол сульфокислота, синтез 5Ж124. Фенилкарбаматы, применение 5Л525. Хинолин, окисление 5Ж207. Алкилзохинолины, синтез 5Ж211. Триазины, синтез 5Л527. Бензимидазол, 5Ж23. 3-Хлорпропен, определение 5Д162. Пирокатахен, определение 5Д174. 2,6-Дихлор-1-нитроанилин, определение 5Л515

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ \*

Редактор М. С. Козлова

5Л199. Изучение активных красителей, содержащих сульфотриидную группу. I. Maruyama Takehito, Kitao Teijiro, Kushiro Isao, Kuroki Nobuhiko, Konishi Kenzo. Азокрасители. II. Maruyama Takehito, Kitao Teijiro, Kubo Shiyoji, Kuroki Nobuhiko, Konishi Kenzo. Кислотные красители. «Koré какаку дзасси, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 997—1000, А54, 1000—1002, А55 (японск.; рез. англ.).—I. Получены для синтеза активных красителей диазосоставляющие, содержащие  $\text{SO}_2\text{F}$ -группу, а именно 3-амино-, 4-амино-, 2-метил-5-амино-, 4-метил-3-амино-, 4-хлор-3-амино- и 4-метокси-3-аминобензолсульфотрииды, а также N-(4-сульфотриидбензил)-производные 1,4-фенилендиамина (I), 2,5-диметокси- и 2,5-дизетокси-I и 2-метокси-5-метил-I. Эти соединения содержат подвижный атом F и могут взаимодействовать с амино- или оксигруппой волокон в присутствии слабых щелочей. Сочетанием полученных диазосоставляющих с азосоставляющими на хлопке, вивилоне, ацетате целлюлозы и амилане получены жел., ор., кор., кр., син. и зел. окраски, затем волокна обработаны слабым р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нефиксированный краситель удаляют мыловкой. Особенно хорошо эти красители фиксируются на амилане и дают яркие и исключительно прочные окраски. На других волокнах образуется непрочная эфирная связь, которая постепенно гидролизует при фиксации и мыловке в присутствии щелочей. Наличие ковалентной связи между красителем и волокном установлено экстракцией окрашенных волокон кипящим пиридином.

II. Сочетанием диазотированных аминов, производных бензолсульфотрииды, с производными сульфотриидметилпирозолона,  $\gamma$  и N-кислоты получены активные кислотные красители, аналогичные по свойствам, описанным выше. Они окрашивают шелк и амилан в кислот., а хлопок и вивилон в нейтр. ванне с последующей обработкой слабым р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в жел., кр. и син. цвета; нефиксированный краситель удаляется мыловкой и мыловкой. При такой обработке  $\text{SO}_2\text{F}$ -группа нефиксированного красителя превращается в

\* В этом разделе для характеристики цвета приняты следующие сокращения: голубой — гол., желтый — жел., зеленый — зел., коричневый — кор., красный — кр., оранжевый — ор., розовый — роз., серый — сер., синий — син., фиолетовый — ф., черный — чер.

SO<sub>3</sub>Na-группу, р-пимость красителя повышается и он легче удаляется с волокна. Полученные красители хорошо фиксируются на шелке, амилане и дают яркие и исключительно прочные окраски; на остальных волокнах возникает непрочная эфирная связь, которая разрывается в процессе обработки. Возникновение ковалентной связи красителя с волокном определено вышеописанным и спектрофотометрич. методами.

М. Козлова  
5Л200. Получение, очистка и свойства Na-соли красителя 1-амино-2-(4'-нитробензолазо)-нафтол-8-дисульфокислоты-3,6. Demian A., Ipsilante I., Schmidt W. Considerații asupra sintezei, purificării și comportării colorantului 1,8-aminonafтол-2-(4'-nitrofenilazo)-3,6-disulfonat de sodiu. «Studii și cercetari. Acad. RPR. Baza Timișoara. Științe chim.», 1958, 5, № 3-4, 415—421 (рум.; рез. русск., франц.).—Разработан усовершенствованный и простой метод получения высококонц., свободной от других красителей и от неорганич. солей Na-соли 1-амино-2-(4'-нитробензолазо)-нафтол-8-дисульфокислоты-3,6 (I). Описан метод колич. определения I в виде соли с бензидином, определена колориметрич. методом область перехода окраски (pH 5,6—7,2) и величина pK (6,2), показана возможность применения I в качестве щелочно-кислотного индикатора.

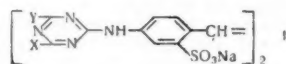
М. Козлова  
5Л201. Разделяющие компоненты в синтезе органических красителей. XII. Спектры поглощения некоторых 1,5-бис-азоантрахиноновых красителей. Reichel J., Schmidt W. Componenta separatoare în sinteza coloranților organici. XII. Spectre de absorbție ale unor combinații antrachinon-1,5 disazoice. «Studii și cercetări Acad. RPR. Baza Timișoara. Științe chim.», 1959, 6, № 1-2, 77—85 (рум.; рез. русск., франц.).—Синтезированы асимметрич. азокрасители (AK), у которых центральной разделяющей компонентой является система 1,5-бис-азоантрахинона, и изучены их спектры поглощения и красящие свойства. У полученных АК наблюдается внутримолекулярное смещение крайних окрашенных компонентов, при этом кривая поглощения имеет аддитивный характер, что еще раз подтверждает изоляцию СО-групп от кольцевой системы в молекуле антрахинона. Присутствие в АК 1,5-бис-азоантрахиноновой системы обуславливает уменьшение (сравнительное) их растворимости в воде и небольшое, но характерное изменение оттенков в сторону расширения зон поглощения. Приведены диаграммы спектров поглощения АК в воде и 3%-ном NaOH. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1960, № 17, 70542 и 1961, 4Л1145.

М. Козлова  
5Л202. Влияние радиации на синтез красителей. Balestic F., Magat M. Synthèse radiochimique de matières colorantes. «Large Radiat. Sources. Ind. Vol. 2», Vienna, 1960, 149—163 (франц.; рез. англ., русск., исп.).—Исследовано влияние радиоактивного облучения на синтез красителей, в частности тионина фиолетового, и показано, что при облучении выход продукта увеличивается почти в 2 раза. Солянокислый р-р п-фенилендиамина облучают при различных pH Co<sup>60</sup> в присутствии CuSO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (контролируют образование красителя измерением спектра поглощения в ВО-света), р-р подщелачивают, краситель экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, хроматографируют на колонке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вымывают спиртом. Определены красящие свойства красителя (в водн. р-рах), изучена кинетика р-ции и показано влияние на ход р-ции интенсивности облучения, энергии излучения, т-ры, характера вводимого серосодержащего соединения, а также исследовано участие в р-ции радикала OH, атома H и кислорода.

М. Козлова  
5Л203. Хлорметилирование полициклических соединений и применение полученных продуктов. Nakazawa Syo. «Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 2, 114—119

(японск.).—Обзор работ, посвященных вопросу метилирования полициклич. соединений типа антрацена, 1,2-бензантрацена, фенантрена, антрахинонадиолового эфира, антрахинона, индиго и их производных, фталоцианиновых и других красителей. Бзбл. 59 нап.

В. Иоффе  
5Л204. Характеристика флуоресцентных отбеливающих красителей триазинистильбенного ряда. Некоторые аминопроизводные. Hayashi Masako, Yabe Akihiko. «Kogei kagaku zasshi, Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 991—996, A 54 (японск.; рез. англ.).—Получены в чистом виде 25 соединений общей ф-лы I, где X и Y =

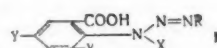


= NHCH<sub>3</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> или NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Изучены их спектры поглощения, зависимость интенсивности флуоресценции от конц-ции красящие свойства, прочности и выведена зависимость полученных данных от хим. строения I. Большинство I обладают превосходными флуоресцентными и красящими свойствами и могут иметь большое значение для практич. применения.

М. Козлова  
5Л205. Получение 1-амино-4-(4'-аминофениламино)-антрахинонидисульфокислоты-2,3'. Jarkovsky Jifi, Allan Zdenek J. Příprava 1-amino-4-(4'-aminofenylamino) - anthrachinon - 2,3'-disulfonanu sodného. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 8, 418—419 (чешск.; рез. русск., англ.).—Указанное соединение в форме Na-соли получают гидролизом продукта конденсации Na-соли 1-амино-4-бромантрахинонидисульфокислоты-2 с 4-аминоацетанилидисульфокислотой-2. Продукт применяют для синтеза син. и зел. светопрочных красителей.

М. Козлова  
5Л206. Применение хроматографического и спектрофотометрического методов для анализа некоторых красителей. Miglietta Enrico. Appunti di cromatografia e spettrofotometria su alcuni coloranti permanganici. «Boll. lab. chim. provinc.», 1960, 11, № 2, 216—221 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Приведены хроматографич. характеристики и кривые поглощения для некоторых красителей, экстрагированных из торговых образцов. Полученные данные сопоставлены с соответствующими характеристиками чистых красителей, выпускаемых различными фирмами. Так как рассматриваемые характеристики не соответствовали друг другу, то авторы предлагают, чтобы для стандартных образцов красителей определялись общие хроматографич. и специфич. спектрофотометрич. характеристики.

М. Козлова  
5Л207. Растворы диазоаминосоединений. Petilcolas Pierre, Richard André. Solutions de dérivés diazoaminés. [Cie Française des Matières Colorantes, Франц. пат. 1179746, 27.05.59.—Патентуются смеси, содержащие растворимую в воде соль или само диазоаминосоединение общей ф-лы (I), азосоставляющую



щелочь, а также, возможно, летучий амин и смешивающийся с водой р-ритель. В ф-ле I R — остаток жирного ароматич. амина; X = CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH или CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; Y = H или галоид. Указанные смеси пригодны для получения нерастворимых азокрасителей на тканях из хлопка и регенерированной целлюлозы и проявляются путем нейтр. запаривания. 240 ч. порошка, содержащего 77% диазоамин

соединен  
2-метил-  
нигилит  
смешива  
к-ты (IV)  
диглико  
гликоля  
отстаив  
который  
ответств  
р-ра зат  
ной заг  
этой па  
и запар  
20 сек.  
книпу в  
2 г соде  
кую ал  
заны ди  
чая и п  
4,4'-ди-  
2-меток  
бордо;  
вой-3 л  
диглико  
3-хлор-  
4,5-дихл  
красно-

5Л208  
азокрас  
Euge  
noazof  
1056305  
(XK)  
группы,  
нофено  
состав  
[катор  
и соде  
(кроме  
моноаз  
годны  
тетич.  
цвета.  
разме  
0—5°  
дукту,  
фенил  
12 ч.  
раств  
раств  
ливаю  
и 18  
филь  
3-мет  
Анало  
состав  
фенол  
фенол

5Л2  
сител  
fahren  
farbst  
Хром  
< 1 г  
обработ  
тейлей  
остат  
лич.  
рая с  
и не  
приго

соединения [полученного р-цией диазотированного 2-метил-5-хлоранилина (II) с 4,6-дихлор-2-карбоксибензилглицином (III)], 10% NaCl, 3% NaOH и 7% соды, смешивают с 124 ч. о-фенетида 2-оксинафтольной-3-к-ты (IV; V к-та), вносят в 80 ч. NaOH (35° Вё), 50 ч. диэтиламиноэтилового спирта, 300 объемн. ч. этиленгликоля и 180 ч. воды, размешивают несколько часов, отстаивают, центрифугируют и сливают верхний слой, который содержит диазосоединение, в кол-ве соответствующем 57 ч. II, и 124 ч. IV. Затем 150 ч. этого р-ра затирают с 700 ч. 60%-ной крахмально-трагантиной загустки, нейтрализованной NaOH, и 150 ч. воды, этой пастой печатают хлопчатобумажную ткань, сушат и запаривают 3—4 мин. в нейтр. атмосфере при 10—20 сек. в парах к-т (НСООН + СН<sub>3</sub>СООН), мылут на кипу в ванне, содержащей 2 г марсельского мыла и 2 г соды в 1 л р-ра, промывают, сушат и получают яркую алую окраску. Аналогично получают смеси (указаны диазосоставляющая, стабилизатор, азосоставляющая и цвет окраски): II, III, о-толуидид V, кр.; II, III, 4,4'-ди-(ацетоацетиламино)-3,3'-диметилдифенил, жел.; 2-метокси-5-хлоранилин (VI), III, м-нитроанилид V, бордо; VI, III, n-хлоранилид 2-оксикарбазолкарбоновой-3-к-ты (VII), кор.; 2-метоксанилин-5-сульфодитиламид, 2-(β-оксэтиламино)-5-бромбензойная к-та, 3-хлор-4,6-диметоксанилид V, синева-роз, 2-метил-4,5-дихлоранилин, III, IV, алый; n-толуидин, III, VII, красно-кор.; II, 2-карбоксибензилглицин, IV, алый.

В. Уфимцев

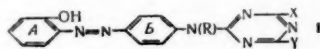
5J1208. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей. Goebel Hermann, Glietenberg Eugen. Verfahren zur Herstellung chromhaltiger Monoazofarbstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1056305, 29.10.59.—Хромсодержащие моноазокрасители (ХК), которые не содержат карбоксильных и сульфогрупп, получают сочетанием диазотированных о-аминофенолов или его замещ. производных в ядре с азосоставляющими пиразолонового или нафтольного ряда [которые сочетаются в орто-положении к оксигруппе и содержат по крайней мере одну мочевинную группу (кроме 1-уреидонафтола-7)] и обработкой полученного моноазокрасителя Cr-отдающими реагентами. ХК пригодны для крашения шерстяных волокон (ШВ) и синтетич. из нейтр. до слабосильной ванны в прочные цвета. 21,6 ч. 2-аминофенол-4-сульфодиметиламида (I) размешивают в 14 ч. HCl (d 1.13) и 150 ч. воды, при 0—5° диазотируют 6,9 ч. NaNO<sub>2</sub> в 20 ч. воды. К продукту, полученному из 22,5 ч. хлоргидрата 1-(4'-аминофенил)-3-метилпиразолона-5 и 8,2 ч. KNO<sub>3</sub>, добавляют 12 ч. NaOH (d 1,355), 10 ч. соды и при 5—10° диазотвор. После сочетания краситель отфильтровывают, растворяют при 100° в 1000 ч. воды и 5 ч. NaOH, приливают за 15 мин. 200 ч. р-ра, содержащего 8 ч. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 18 ч. глюкозы, кипятят еще 30 мин. и при 75° отфильтровывают Cr-комплекс I → 1-(4'-уреидофенил)-3-метилпиразолона-5, окрашивающий ШВ в ор. цвет. Аналогично получают ХК (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет окраски ШВ): 2-амино-4-нитрофенол, 4-уреидонафтол-1, сине-сер.; 2-амино-4-хлорфенол, 7-уреидонафтол-2, синева-фиолетовый.

В. Уфимцев

5J1209. Способ получения хромсодержащих азоакрасителей. Bühler Arthur, Fasciati Alfred. Verfahren zur Herstellung von neuen chromhaltigen Azofarbstoffen. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 340285, 30.09.59.—Хромовые комплексы (ХК), содержащие ≥ 0,5, но < 1 атома Cr на 1 молекулу азоакрасителя, получают обработкой Cr-отдающими реагентами моноазокрасителей общей ф-лы о-(XO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NR, где X = H или остаток, который отщепляется при образовании металл. комплекса; R — остаток азосоставляющей, которая сочетается в орто-положении к своей оксигруппе и не содержит карбоксильных или сульфогрупп. ХК пригодны для окраски, пластич. масс, смол, восков, ла-

ков, для крашения и печати кожи, синтетич. полиамидных и полиуретановых и животных волокон из слабосил. до слабосильной ванны. Окраски обладают хорошей ровнотой и хорошими прочностями к мокрому обработкам и свету. 13,2 ч. красителя о-аминофенол (I) → нафтол-2 суспендируют в 600 ч. воды, смешивают с 70 ч. р-ра хромсалицилата Na, содержащего 2,6% Cr, кипятят несколько часов, высаливают NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс, окрашивающий в ф. цвет (приведено описание крашения шерстяных волокон). Аналогично получают ХК сочетанием I с азосоставляющими (указана азосоставляющая и цвет окраски ХК): 1-(о-хлорфенил)-3-метилпиразолона-5, красновато-ор.; 1-(n-толил)-3-метилпиразолона-5, красновато-ор.; 1-ацетиламинонафтол-7, сер.; 4,8-дихлорнафтол-1, сине-ф.; 6-сульфоизопропиламинонафтол-2, красно-фиолетовый.

В. Уфимцев  
5J1210. Растворимые в воде моноазотриазинные красители и способ их получения. Baker Ronald, Hadfield Harry Rose, Johnson Eric Leslie, Stephen William Elliott. New water-insoluble mono azo triazine dyestuffs and process for their manufacture. [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 825377, 16.12.59.—Реакцией 1 моля соответствующего аминазоакрасителя с 1 молем дигалондтриазином получают растворимые в воде азоакрасители общей ф-лы (I),

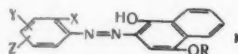


где R = H, незамещ. или замещ. углеводородный остаток; X — галогид; Y — окси- или аминогруппа, незамещ. или замещ. алкил или арил или гетероцикл. остаток, связанный с триазиновым ядром через N, O или S. Кольца (A) и (B) могут содержать другие заместители; а также I можно получать р-цией I (X и Y — галогид) с соединением общей ф-лы HZ, где Z — окси- или аминогруппа или гетероцикл. остаток, связанный с H через N, O или S. I пригодны для крашения и печати из воды. дисперсий животных волокон, эфир. целлюлозы, синтетич. полиамидных и полиуретановых волокон в жел. до ор. цвета; окраски обладают хорошими прочностями. К 37,5 ч. 2-окси-5-метил-4'-(4'',6''-дихлор-1'',3'',5''-триазинил-2''-амино) - азобензола (II) в 450 ч. ацетона прибавляют 12,2 ч. HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, размешивают 1 час при 40°, охлаждают до 20°, разбавляют 450 ч. воды, отфильтровывают и промывают водой 2-окси-5-метил-4'-(4''-хлор-6'' - (β-оксэтиламино)-1'',3'',5''-триазинил-2''-амино)-азобензол, окрашивающий ацетатный шелк и найлон в жел. цвет. 18,5 ч. хлористого цианура в 300 ч. ацетона приливают по каплям при < 5° к 300 ч. воды, к полученной суспензии при < 5° одновременно постепенно приливают 22,7 ч. 2-окси-5-метил-4'-аминоазобензола (III) в 200 ч. ацетона и 5,3 ч. безводн. соды в 200 ч. воды, размешивают 3 часа при этой т-ре, отфильтровывают и промывают водой II. Аналогичные I получают р-цией I моля II с 1 молем HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, анилина, 5 п. NH<sub>4</sub>OH, 7,5%-ного NaOH, фенола или N-метил-d-глюкамина или р-цией I моля III с 1 молем бромистого цианура, а затем с HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>. К 22,7 ч. III в 250 ч. ацетона прибавляют 18 ч. 2,4-дихлор-6-метокси-1,3,5-триазины и 9,24 ч. NaHCO<sub>3</sub>, нагревают до 40° и размешивают 30 мин. при этой т-ре, охлаждают до 20°, приливают по каплям 250 ч. холодной воды, размешивают 30 мин. при 20°, промывают 250 ч. смеси (1:1) ацетона с водой, водой и сушат при 40—50° 2-окси-5-метил-4'-(4''-хлор-6''-метокси-1'',3'',5''-триазинил-2''-амино)-азобензол, окрашивающий в жел. цвет. Аналогично из III и 2-фенил-4,6-дихлор-1,3,5-триазины получают 2-окси-5-метил-4'-(4''-хлор-6''-фенил-1'',3'',5''-триазинил-2''-амино)-азобензол, желтый.

В. Уфимцев



5Л1211. Металлсодержащие азокрасители и способ их получения. Jigou Marcel, Courage Maurice. Nouveaux colorants azoïques métallifères et procédé pour leur préparation. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1183579, 9.07.59.—Металлсодержащие азокрасители (МКР) получают сочетанием диазотированных производных анилина с 4-алкоксинафтолами-1 и превращением полученных моноазокрасителей общей ф-лы (I) в металл. комплексы. В общей ф-ле I R — низший алкил; X — комплексообразующая



группа; Y = H или заместитель, кроме карбоксильной и сульфогрупп; Z — алкил- или арилсульфонил, сульфамидная или сульфониломочевинная группа. МКР окрашивают из слабодиссоциирующей ванны шерстяные, шелковые, анимализированные, синтетич. полиамидные и полиуретановые волокна и кожу в прочие цвета, а также пригодны для окраски органич. р-рителей, лаков, малярных красок и масс на основе эфиров целлюлозы. 18,8 г. 2-аминофенол-4-сульфамида (II) в 17 ч. 30%-ной HCl и 100 ч. воды при 0—5° диазотируют 6,9 ч. NaNO<sub>2</sub>, прибавляют NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H для разложения избытка HNO<sub>2</sub>, при 0—5° приливают к 18,3 г. 4-метоксинафтола-1 (III) в 10,5 ч. 10 н. NaOH, 150 ч. воды и 6 ч. соды, после сочетания несколько подкисляют HCl (к-той), прибавляют конц. NH<sub>4</sub>OH до pH 7,5—8 и отфильтровывают краситель, который при 60° растворяют в 400 ч. воды и 30 ч. 10 н. NaOH, прибавляют 82 ч. р-ра CoSO<sub>4</sub>, содержащего 3 ч. Co, размешивают ~30 мин. при 50°, высаливают 110 ч. NaCl и отфильтровывают Co-комплекс II → III, окрашивающий в ф. цвет. 39 ч. красителя при 110° вносят в 9,5 ч. основного формиата Cr в 200 ч. HCONH<sub>2</sub>, размешивают 5 час. при этой т-ре, выливают в 500 ч. подкисленной воды, размешивают 1 час с прибавлением 30%-ной HCl до кислот. р-ции, фильтруют и промывают подкисленным р-ром NaCl. Пасту осадка растворяют при 80° в 1000 ч. воды и 14 ч. соды, высаливают 100 ч. NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс II → III, окрашивающий в сине-сер. цвет. Аналогично получают МКР (указаны диазо- и азосоставляющие и цвета окраски Co- и Cr-комплексами): II, 4-этоксинафтол-1 (IV), ф., синева-сер.; 2-аминофенол-4-метилсульфон, III, ф., сине-сер.; 2-аминофенол-5-сульфамид, III, красноватосин.; сине-сер.; 2-амино-4-метилфенол-5-сульфамид (V), III, красноватосин., сине-сер.; V, IV, син. со слаб. красноватом оттенком, зелено-сер.; 2-амино-4-хлорфенол-5-сульфамид (VI), III, син., зелено-син.; VI, IV, син., зелено-син.; N-(3-амино-4-оксифенилсульфонил)-N'-этилмочевина, III, сине-ф., сине-сер.; 2-амино-5-сульфамидбензойная к-та, III, —, сине-сер.; смесь красителей VI → III и II → ацетоацетанид, зел., —; смесь красителей II → III и 4-нитро-2-аминофенол → 1-(3'-сульфамидфенил)-3-метилпиразолон-5, —, коричневый.

5Л1212. Способ получения коричневых нерастворимых азокрасителей на формованных материалах из ароматических полиэфиров. Verfahren zur Herstellung von braunen unlöslichen Azofarbstoffen auf geformten Gebilden aus aromatischen Polyestern. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1051241, 3.09.59.—Нерастворимые азокрасители получают нагреванием формованных материалов из полиэфиров (полиэтилентерефталатов) с 2-оксикарба-золькарбоновой-3 к-той (I) и первичным ароматич. амином в присутствии диспергатора, последующим диазотированием ароматич. амина и сочетанием. Получаемые кор. окраски обладают хорошими прочностями, в особенности к свету. 45 г I, 45 г 2-метокси-5-нитроанилина, 240 мл 50%-ной Na-соли сульфированного

касторового масла и немного воды затирают в пасту и вносят в 30 л горячей воды, содержащей 30 г продукта конденсации высшей алифатич. к-ты с аммоноалкилсульфокислотой. В полученной ванне в течение 1,5—2 час. при 95—100° обрабатывают 1 кг полиэтилентерефталатной пряжи, добавляют 15 г 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пряжу промывают, опускают в ванну, содержащую 60 г NaNO<sub>2</sub> и 90 г 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 30 л воды сначала при 30—40°, затем нагревают до 80° и выдерживают ~30 мин. при этой т-ре. Пряжу промывают ~15 мин. при 90° в ванне, содержащей 1,5 г NaOH, 1 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 1 г продукта конденсации (из ~10 молей окиси этилена и 1 моля алкилфенола) в 1 л воды и получают красно-кор. окраску. Аналогичные кор. красители получают из I и следующих аминов: о-, м- и п-нитро-, 2-метил-4-нитро-, 2-метил-5-нитро-, 2-метокси-5-нитро-, 2-нитро-4-хлор-, 3-нитро-4-метил или 3-нитро-4-метоксанилина, 4-амино-2',3'-диметил-, 4-амино-2,3'-диметил- или 2-аминоазобензол.

5Л1213. Способ получения металлсодержащих азокрасителей. Zickendraht C. Verfahren zur Herstellung neuer metallhaltiger Azofarbstoffe. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 339997, 339998, 15.09.59.—Пат. 339997. Металлсодержащие азокрасители (МКР) получают обработкой металлсодержащими (металл с порядковым номером 26—28) реагентами не содержащими сульфогрупп моноазокрасителей общей ф-лы R'N=NR'COOH, где R — бензольный остаток, который содержит карбоксильную группу в орто-положении к азогруппе и может содержать галогид, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>O-арил и SO<sub>2</sub>-алкил; R' — остаток азосоставляющей бензольного или нафталинового ряда, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе, или остаток амиды β-кетокрбонной к-ты, связанный с азогруппой α-положением. МКР можно получить из смеси указанных красителей с другими металлсодержащими моноазокрасителями; Комплексы обычно содержат 1 молекулу азокрасителя на 1 атом Ni, а Co-комплекс содержит 2 молекулы азокрасителя на 1 атом Co. МКР, обладающие достаточной растворимостью в воде, пригодны для крашения и печати кожи, шерстяных, шелковых, синтетич. полиамидных и полиуретановых волокон из слабодиссоциирующей ванны; трудно- или нерастворимые в воде МКР обладают хорошей растворимостью в органич. р-рителях и пригодны для крашения прикладных масс (напр., ацетилцеллюлозных) в качестве прозрачных красителей для лаков и пластич. масс. Окраски обладают хорошей светостойкостью. 14,6 г азокрасителя антралиновой к-ты (I) → нафтол-2 суспендируют в 250 ч. воды и 250 ч. втор-бутилового спирта, приливают 4,7 ч. CoSO<sub>4</sub> и 4,5 ч. винной к-ты в 60 ч. воды, затем 12 ч. изопропиламина, кипятят 8 час., отгоняют втор-бутиловый спирт и отфильтровывают МКР, растворимый в спирте, ацетоне и пригодный для желтовато-оливковых нитролаков. Аналогично получают Co-комплекс I → п-крезол, окрашивающий шерстяные волокна в оливковый цвет. Пат. 339998. Аналогичным методом и с указанными выше свойствами получают МКР обработкой моноазокрасителей, которые не содержат сульфогрупп, общей ф-лы AN=NR'COOH, где R имеет те же значения, а A есть нафталиновый остаток, содержащий первичную или вторичную аминогруппу в орто-положении к азогруппе. Описано получение Co-комплекса I → 2-нафтиламин, растворимого в спирте, ацетоне и пригодного для коричневатого-оливкового нитролака.

5Л1214. Способ получения дисазокрасителей. Böckmann Klaus, Taube Carl. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1047344, 18.06.59.—Дисазокрасители (ДАК) получают сочетанием 1 моля бисдиазотированной 4,4'-диаминодифенилдикарбонной-3,3' к-ты (I) последовательно с 1 молем 1-арил-3-метил-5-аминопиразола (II) 3-метил-5-аминопиразол) и 1 молем производного

мочевинных фоксислов, вают вол в красно-шанются л-диазотир, 17,3 ч. 1-навливак 16 час. к которое 1 и 2-нафт сочетани кой Cu-о-логичные иая и к аминами

5Л1215. dega u zofarbsto 15.08.59. ем 8-окс красите

замещ. OSO<sub>2</sub>H и алкилен держит причем положе ния и т таллотр 24,7 ч. метилаи руют 7 сочетак сульфол в 400 ч NaCl и творяю кислою ливают мешива ДАК, реагент ковых лого со лина (но)-на

5Л1216. полназ kas, s Herste doz A. тели дисазо

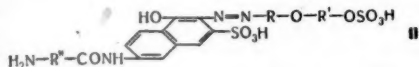
или д номон окси-, шаясь R — б ток п азогр- остатк остат

в пасту  
30 г про-  
с амино-  
течение  
изотлен-  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
ржащую  
сначала  
оживают  
~15 мин.  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
й окиси  
получают  
тели по-  
2-нитро-  
5-нитро-  
метоксид-  
диметил-  
Фимцев  
азио-  
Herstel-  
A. G. I.  
997. Ме-  
от обра-  
моме-  
фогрупп  
ОН, где  
карбо-  
не и мо-  
и SO<sub>2</sub>-  
ого или  
в орто-  
кетокар-  
жением.  
сителей  
и; Ни-  
асители  
олекуле  
е доста-  
краспе-  
интетич.  
абошеч.  
имые в  
в органи-  
льных  
прозрач-  
окраски  
окраси-  
дируют  
прили-  
и воды.  
гоняют  
Р, рас-  
желто-  
лучают  
остяные  
гичным  
лучают  
не со-  
и, где  
и ост-  
аминно-  
о полу-  
имого в  
оливи-  
Фимцев  
Böck-  
Herstel-  
A. G. I.  
(ДАК)  
важной  
послед-  
разола  
одного

мочевинны (ПМ) [полученного из 2-аминонафтол-5-сульфокислоты-7 (III) и ароматич. амина]. ДАК окрашивают волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в красно-ф. цвет; прочности окрасок значительно улучшаются при обработке Су-отдающими реагентами. Бисдиазотируют 27,2 ч. I в 500 ч. воды, прибавляют р-р 17,3 ч. 1-фенил-II и HCl (к-ты) в 200 ч. воды, устанавливают ацетатом Na на pH 4,5, размешивают 16 час. и отфильтровывают диазомонаозосоединение, которое вносят в содово-щел. р-р 48,8 ч. ПМ (из III и 2-нафтиламиносульфокислоты-8) в 500 ч. воды, после сочетания выделяют ДАК, окрашивающий с обработкой Су-отдающими реагентами в красно-ф. цвет. Аналогичные ДАК получают из I (указаны азосоставляющая и компоненты ПМ): 1-фенил-II, III и л-ацетил-аминоанилин (IV); 1-(8'-сульфонафтил-2')-II, III и IV.

В. Уфимцев

5Л215. Способ получения дисазокрасителей. A. derau Walter. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 339305, 15.08.59.—Дисазокрасители (ДАК) получают сочетанием 8-оксихинолина (I) с диазотированными аминазо-красителями общей ф-лы (II, где R — незамещ. или



замещ. бензольный остаток, содержащий группу OR'-OSO<sub>3</sub>H в орто-положении к азогруппе; R' — низший алкилен; R'' — бензольный остаток, в котором не содержится групп, способствующих растворению в воде; причем NH<sub>2</sub>- и CONH-группы находятся в пара-положении друг к другу). ДАК пригодны для крашения и печати целлюлозных волокон с обработкой металлотдающими реагентами в прочные сине-кр. цвета. 24,7 ч. кислого сернокислого эфира 2-(β-оксизтокс)-5-метиланилина (III) в 200 ч. воды при 0—4° диазотируют 7 ч. NaNO<sub>2</sub> в 25 ч. HCl (к-ты), диазосоединение сочетают с 35,8 ч. 2-(4'-аминобензоиламино)-нафтол-5-сульфокислоты-7 (IV) и 35 ч. кальцинированной соды в 400 ч. воды, моноазокраситель III → IV высаливают NaCl и отфильтровывают. Пасту красителя вновь растворяют в воде, прибавляют 7 ч. NaNO<sub>2</sub>, при 0—4° подкисляют 25 ч. конц. HCl, размешивают 4—6 час., прибавляют 14,5 ч. I в 400 ч. воды и 40 ч. конц. NH<sub>3</sub>, размешивают 2 часа, нагревают до 40° и высаливают ДАК, окрашивающий с обработкой Су-отдающими реагентами в сине-кр. цвет (описано крашение хлопковых волокон). Аналогичные ДАК получают из кислого сернокислого эфира 2-(β-оксизтокс)-5-хлоранилина (вместо III) и 2-(4'-амино-2'-метилбензоиламино)-нафтол-5-сульфокислоты-7 (вместо IV).

В. Уфимцев

5Л216. Способ получения растворимых в воде полиазокрасителей. Ischer Hans, Schneider Lukas, Senn Otto, Wehrli Walter. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyzofarbstoffen. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 340001, 15.09.59.—Полиазокрасители (ПАК) получают конденсацией 1 моля аминадисазосоединения общей ф-лы (I) и 1 моля того же



или другого металлизированного аминадисазо- или аминамоазосоединения с 1 молем СОСl<sub>2</sub>. В ф-ле I Y — оксиг., метоксиг. или карбоксильная группа, находящаяся в орто-положении к N=N-R'-NH<sub>2</sub>-группе; R — бензольный или нафталиновый остаток; R' — остаток пиразолона-5, который содержит в положении 4 азогруппу, а в положении 1 одно- или двухатомный остаток бензольного ряда, при этом в двухатомном остатке бензольные ядра связаны друг с другом про-

стой связью или через мостик; азогруппы находятся в мета- или пара-положении друг к другу; бензольное ядро A, R и R' могут содержать и другие заместители. При этом компоненты выбирают так, чтобы ПАК содержал необходимое кол-во групп, способствующих растворению в воде. ПАК пригодны для крашения и печати целлюлозных волокон в жел., ор. и кор. цвета с однованным или последующим омеднением; окраски обладают хорошими прочностями к свету, стирке и поту. 5 ч. аминадисазосоединения [3-амино-4-оксизаобензолсульфокислота-3' (II) → 1-(4'-аминофенил)-3-метилпиразолон-5 (III)] и 2,6 ч. моноазосоединения (л-нитроанилин → салициловая к-та, в котором нитро-группа восстановлена до аминогруппы) растворяют в 500 ч. воды с прибавлением соды до нейтр. р-ции, пропускают СОСl<sub>2</sub> при 35—40° до исчезновения аминогрупп, поддерживая нейтр. или слабощел. р-цию прибавлением р-ра NaOH, высаливают NaCl и отфильтровывают ПАК, окрашивающий целлюлозные волокна с последующим омеднением в желто-кор. цвет. Аналогично получают ПАК (указаны исходные компоненты и цвет окраски хлопковых волокон с последующим омеднением): II → III, II → III, коричнево-ор.; II → III, 4-амино-2-метил-5-метоксиг. 4'-оксизаобензол-5'-сульфокислота-3' к-та, ор.; II → III, 2-амино-5-нитробензойная к-та → 3'-сульфометиламидо-1-фенил-3-метилпиразолон-5 (восстановлен), ор.; II → III, 4-амино-2-метил-5-оксизаобензолсульфокислота-3' → III, кор.; 3-амино-4,4'-диоксизаобензол-5'-сульфокислота-3' к-та (IV) → III, IV → III, коричнево-ор.; 1-(3'-амино-4'-оксизаобензол)-нафталинсульфокислота-5 (V) → III, V → III, коричнево-оранжевый.

В. Уфимцев

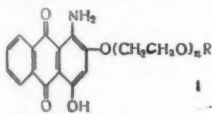
5Л217. Способ получения полиазокрасителей. Weisert Josef, Gies Helmut. Verfahren zur Herstellung von Polyzofarbstoffen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1057264, 29.10.59.—Полиазокрасители (ПАК) получают сочетанием 1 моля 3,3'-диоксидифениламина (I) с ≥ 1 молем диазотированной аминодифениламинсульфокислоты (которая может содержать нитро- или ацетиламино-группу) или с ≤ 4 молями другого диазосоединения. ПАК пригодны для крашения кожи в кор. цвет, окраски обладают хорошими прочностями к свету, мокрым обработкам и шлифовке. Диазотируют 46,4 ч. 4-амино-4'-нитродифениламинсульфокислоты-2' (II), диазосоединение устанавливают 33%-ным NaOH на pH 10,5 и сочетают с 20,1 ч. I, прибавляют диазосоединение из 18,6 ч. анилина, затем соду до pH ≥ 8, размешивают 4 часа и высаливают NaCl краситель, окрашивающий кожу в желто-кор. цвет. Аналогично получают ПАК (указаны основные исходные в-ва, кол-во их в частях, цвет окраски кожи): II, 30,9, I, 20,1, сульфаниловая к-та, 34,6, кор.; II, 92,7, I, 20,1, 2-хлор-4-нитроанилин, 17,3, кор.; II, 92,7, I, 20,1, 4-нитроанилинсульфокислота-2 (III), 21,8, кор.; 4-аминодифениламинсульфокислота-2 (IV), 26,4, I, 20,1, II, 61,8, кор.; II, 92,7, I, 20,1, 2-аминонафтол-5-сульфокислота-7, 23,9, фиолетово-кор.; II, 92,7, I, 20,1, 4'-амино-IV, 14, кор.; II, 135, I, 20,1, красно-кор.; 4-амино-2'-нитродифениламинсульфокислота-4', 135, I, 20,1, красно-кор.; 4'-ацетиламино-IV, 144,4, I, 20,1, темно-кор.; II, 30,9, I, 20,1, III, 87,2, красно-коричневый.

В. Уфимцев

5Л218. Способ получения трис- и полиазокрасителей. Fleischhauer Richard. Verfahren zur Herstellung von Tris- und Polyzofarbstoffen. [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1046221, 4.06.59.—Доп. к пат. ФРГ 943662 (см. пат. сб. 1959, № 3, 108915). Трис- и полиазокрасители (АК) получают последовательным 2-кратным сочетанием 1 моля аминафтолсульфокислоты с 1 молем диазосоединения, а затем с 1 молем бисдиазотированной 4,4'-диаминодифениламинсульфокислоты, после чего полученное диазодисазосоединение сочетают с азосоставляющей. АК пригодны для

окраски кожи в темные цвета с зеленоватым оттенком; окраски обладают хорошей светостойкостью. Диазораствор из ~14,5 кг *n*-нитроанилина (I) сочетают в кислой (по конго) среде с 31,9 кг 1-аминонафтол-8-дисульфокислоты-3,6 (II), прибавляют бисдиазораствор из ~28 кг 4,4'-диаминодифениламинсульфокислоты-2 (III) и при 0—5° р-р соды до щел. р-ции, затем сочетают с 11 кг резорцина (IV) с прибавлением небольшого кол-ва соды, нейтрализуют и упариванием в вакууме выделяют краситель I → II ← III → IV, окрашивающий велюровую кожу в темно-зел. цвет. Аналогично получают (указаны АК и цвет окраски кожи): I (кисл.) → II ← 4,4'-диаминодифениламиндисульфокислота-2,3' → ацетоацетианид (V), темно-зел.; сульфаниловая к-та (кисл.) → II ← III → V, темно-зел. с желтоватым оттенком.

**5Л219.** Способ получения дисперсных красителей антрахинонового ряда. Günthard Jacques. Verfahren zur Herstellung von Dispersionsfarbstoffen der Anthrachinonreihe. [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 339306, 15.08.59.—Дисперсные красители антрахинонового ряда общей ф-лы (I, где R — алкил C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>; n = 2 или 3) получают р-цией 1 моля соли щел. металла 1-амино-4-оксинантрахиноссульфокислоты-2 (II к-та) с 1 молем мо-



ноалкильного эфира ди- или триэтиленгликоля. I пригодны для крашения и печати волокон из простых и сложных эфиров целлюлозы, синтетич. полиамидов, полиакрилонитрилов и линейных ароматич. полиэфиров в яркие и ровные кр. цвета с хорошей светостойкостью. Р-цию преимущественно проводят при ~115—160° в присутствии ≥ 2 молей NaOH или KOH, при большом избытке указанного этиленгликолевого эфира. 3,4 ч. КОН растворяют в 150 ч. монометилового эфира диэтиленгликоля, образующуюся воду удаляют медленным пропусканием инертного газа при 120°, вносят 10,2 ч. Na-соли II, нагревают при 110—115°, пока проба перестанет растворяться в холодной подкисленной воде, охлаждают до 100°, выливают в 400 ч. воды, избыток КОН нейтрализуют ~4 ч. 100%-ной CH<sub>3</sub>COOH, отфильтровывают и промывают водой 1-амино-2-β-(метоксизетокси)-этокси-4-оксинантрахинон, окрашивающий в яркий кр. цвет. Аналогично получают окрашивающие в кр. цвет I (указаны R и n): гексил, 2; метил, 3; этил, 2; бутил, 2; этил, 3. Приведены примеры крашения и печати ацетатного шелка и триацетата целлюлозы.

**5Л220.** Способ получения производного антраона. Grossmann Paul, Jenny Walter. Verfahren zur Herstellung eines neuen Anthronabkömmlings. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 338260, 30.06.59. 5-окси-1,9-изотиазолантрон (I) получают нагреванием 5-оксинантрахинона, содержащего галогид или сульфогруппу в положении 1, с полисульфидом щел. металла и NH<sub>3</sub>. I пригоден для крашения волокон из эфиров целлюлозы, полиамидов, полиуретанов или полиэтилентерефталатов в яркий светостойкий жел. цвет. 32 ч. водн. пасты, содержащей 12 ч. 1-хлор-5-оксинантрахинона, 55 ч. воды, 25 ч. 60%-ного Na<sub>2</sub>S, 10 ч. S и 50 ч. 25%-ного NH<sub>3</sub>, нагревают в автоклаве 12 час. при 120—125°, отфильтровывают I, промывают 3%-ным NaHCO<sub>3</sub>, суспендируют в воде, подкисляют HCl (к-той), вновь отфильтровывают и промывают. Аналогично получают I из 12 ч. 5-оксинантрахиноссульфокислоты-1 в форме К-соли, 66 ч. воды, 5 ч. S, 18 ч. 25%-ного NH<sub>3</sub> и 26 ч. 60%-ного Na<sub>2</sub>S (12 час., 125—130°).

**5Л221.** Способ получения кубовых красителей. Baumann Fritz, Bien Hans-Samuel. Verfah-

ren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1049516, 23.07.59.—Кубовые красители (КК) получают обработкой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или ClSO<sub>3</sub>H исходных кубовых красителей (ИКК), полученных по пат. ФРГ 1042792 (РЖХим, 1960, № 17, 70557) сплавлением Bz-1-бензантронил-5-амино-1,4'-диантримиды (I) в присутствии комплексного соединения AlCl<sub>3</sub> с основанием или щел. плавлением Bz-1-бензантронил-5-амино-1,4'-диантримидкарбазола. КК растворяются в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с син. окраской и окрашивают хлопковые волокна в более зел. тона, сравнительно с ИКК, окрашивающими в зеленовато-кор. хаки и оливковый цвета. Окраски КК обладают хорошими прочностями к свету и Cl<sub>2</sub>. 10 ч. ИКК, полученного обработкой I при нагревании смесью пиридина и AlCl<sub>3</sub>, при 10° вносят в 100 ч. ClSO<sub>3</sub>H (или 50 ч. 10%-ного олеума), размешивают 2 часа с изменением окраски из зел. в син. и выделяют КК, окрашивающий в зеленоватый хаки цвет. 6,7 ч. ИКК, полученного обработкой I смесью изохинолина с AlCl<sub>3</sub>, растворяют в 70 мл 100%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают ~3 часа при 60°, выливают на лед, отфильтровывают и 1%-ным NaCl промывают КК, окрашивающий из кор. куба в оливковый цвет. 6,7 г ИКК, полученного щел. плавлением карбазола из 5-амино-1,4'-диантримиды с Bz-1-бромбензантронном, растворяют в 140 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают 10 час. при 100°, выливают на лед и аналогично выделяют КК, окрашивающий из кор. куба в оливковый цвет.

**5Л222.** Способ получения серого сернистого красителя фталоцианинового ряда. Zerweck Werner, Ritter Heinrich, Stier Eberhard. Verfahren zur Herstellung von grauen Schwefelfarbstoffen der Phthalocyaninreihe. [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1059133, 26.11.59.—Усовершенствование способа получения сер. сернистых красителей фталоцианинового ряда, описанного в пат. ФРГ 947409 (см. РЖХим, 1958, № 8, 26145), заключается в том, что продукт, полученный из H<sub>2</sub>NOH (или образующих его соединений) и фталоцианина (или его комплексных солей), после действия HOSO<sub>2</sub>Cl обрабатывают 5 молями S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а затем восстановителем. Полученный краситель окрашивает текстильные волокна в оливково-сер. цвет с хорошей прочностью к стирке и свету. 23 ч. фталоцианина Cu, 15,6 ч. 95%-ного H<sub>2</sub>NOH · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,11 ч. молибдата аммония перемешивают 2 часа с 345 ч. HOSO<sub>2</sub>Cl при 125°, за 10—20 мин. добавляют по каплям 54 ч. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и при этой т-ре выдерживают 1—2 часа, выливают в 500 ч. конц. HCl, 690 ч. льда и 54 ч. Fe-порошка, после многочасового перемешивания при 50° отделяют краситель, который из фиолетово-черно-сер. р-ра в Na<sub>2</sub>S окрашивает волокно в зеленоватый оливково-сер. цвет. Приведены другие варианты получения.

**5Л223.** Способ получения флуоресцирующих пигментов с парамагнитными свойствами и их применение. Switzer Joseph L., Switzer Robert C., Ward Richard A. Method of making fluorescent paramagnetic pigments and product produced thereby. [John D. Steele]. Пат. США 2864771, 16.12.58.—Для получения пигментов с парамагнитными свойствами смешивают спирт. р-ры 8-оксихинолина (II) или его производного и соли Zn, Ca, Cd, Be, Al или Mg (с которой происходит образование внутреннего комплекса), в полученном конц. р-ре суспендируют порошок парамагнитного субстрата и обрабатывают щел. реагентом для осаждения внутренней комплексной соли на парамагнитном субстрате. В качестве парамагнитного субстрата применяют красную магнитную окись Fe, металлич. Fe, Al или нержавеющей сталь в порошкообразной форме. Смешивают 297 ч. кристаллич. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 718 ч. спирта и 290 ч. I в 718 ч. спирта, прибавляют при сильном размешивании 600 ч. тонкодисперсной красной магнитной окиси Fe, постепенно при-

ливают 11 г Fe осаждающей, придают, сушат, магнитный те яркий примера субстрата честве ми

5Л224. точные и до в. Tri for. [Shell] Патенту 48 (I тр а R' = H

чают ци карбоной получаю центрат фталид ли в 20% метилтр нагреват тил-9-(м 76 ч. V 20%-ной ляют, п р-ре Na KMnO<sub>4</sub> фильтре HCl и 1 новой-1 т. разл NaOH и ком Zn кисляю Раствор при 17 24 ч. H еще 15 ксилли 2,5/2", лизуют 190°), тетра т. разл 340—3 110° и 4 ч. су бой те т-ре и окраш лей. 5Л225. Lo n g boxyl 289837 ды ст замес аромат кольци или стите. I с а азосо



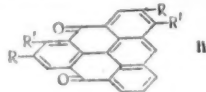
бензобри-  
Кубовые  
SO<sub>4</sub> или  
(I), полу-  
№ 17,  
-0,1'-ди-  
соедине-  
из-1-бенз-  
-KR рас-  
ют хлоп-  
ательно с  
и оливи-  
прочно  
обработ-  
ICl<sub>3</sub>, при  
олеума),  
из зел. в  
иноватый  
юткой I  
или 100%  
ивают на  
ают KK,  
ег. 6,7 г  
зола на  
ном, рас-  
час. при  
KK, ок-

Уфимцев  
о крас-  
Verger,  
verfahren  
fen der  
ur A.-G.]  
ние спо-  
фталопи-  
409 (см.  
что прох-  
его со-  
сных со-  
5 мо-  
ный кра-  
ливково-  
ету. 23 ч.  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а  
часа с  
еляют по  
рживают  
л. льда и  
шивания  
толетово-  
еленова-  
арианты  
Козлова  
дих пиг-  
примене-  
bert S.  
orescent  
thereby.  
Для по-  
йствами  
или его  
g (с ко-  
млек-  
порошок  
дел. ре-  
ой соли  
амагнит-  
ю окис-  
ь в по-  
сталлич.  
пта, при-  
онкодис-  
но при-

ливают 112 ч. КОН в 50%-ном спирте, причем на окиси Fe осаждается Zn-комплекс I, осадок отделяют декан-  
тацией, промывают до удаления следов KNO<sub>3</sub>, расти-  
рают, сушат и получают красно-кор. пигмент с пара-  
магнитными свойствами, флуоресцирующий в УФ-све-  
те ярким желто-зел. цветом. Приведены 4 аналогичных  
примера с применением в качестве парамангнитного  
субстрата нержавеющей стали и карбонила Fe, а в ка-  
честве минер. солей Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и ацетата Zn.

В. Уфимцев

5J1224. Триангуленовые соединения и их промежу-  
точные продукты. Clar Eric, Stewart David Gor-  
don. Triangulene compounds and intermediates there-  
of. [Shell Development Co.]. Пат. США 2841597, 1.07.58.—  
Патентуются дикарбоновые к-ты триангуленхинона-  
4,8 (I триангуленхинон-4,8) ф-лы (II, где R = COOH,  
а R' = H, или наоборот). 6,10-дикарбокси-I (III) полу-



чают циклизацией 9-фенил-9,10-дигидроантраценттетра-  
карбоновой-1,3,2',4' к-ты (IV), а 7,11-дикарбокси-I (V)  
получают аналогично из 9-фенил-9,10-дигидроантра-  
центтетракарбоновой-1,4,2',5' к-ты (VI). Ди-(*m*-ксилил)-  
фталид (т. пл. 168°) восстанавливают избытком Zn-пы-  
ли в 20%-ном спирте. КОН в 2-карбокси-2',4',2'',4''-тетра-  
метилтрифенилметан (т. пл. 232°), который циклизуют  
нагреванием при 220° в плаве ZnCl<sub>2</sub> + NaCl в 1,3-дими-  
тил-9-(*m*-ксилил)-антрон (VII), т. пл. 165°. Смешивают  
76 ч. VII с 5 ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> и кипятят 36 час. с 2500 ч.  
20%-ной HNO<sub>3</sub>, отгоняют паром C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, остаток отде-  
ляют, промывают водой и растворяют в кипящем разб.  
р-ре NaOH, прибавляют при кипении измельченный  
KMnO<sub>4</sub> до устойчивой в течение 10 мин. окраски, от-  
фильтровывают MnO<sub>2</sub>, фильтрат подкисляют конц.  
HCl и получают 90 ч. 9-фенилоксантранолтетракар-  
боновой-1,3,2',4' к-ты (VIII), бесцветные кристаллы,  
т. разл. 335—340°. Растворяют 85 ч. VIII в 15%-ном  
NaOH и при кипении 24 часа восстанавливают избыт-  
ком Zn-пыли, фильтрат после отделения Zn-пыли под-  
кисляют конц. HCl и получают 60 ч. IV, т. разл. 300°.  
Растворяют 54 ч. IV в 540 ч. конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают  
при 170°, затем при 150° добавляют лед и получают  
24 ч. III. Из маточного р-ра при охлаждении выделяют  
еще 15 ч. сульфированного III. Аналогично из ди-(*n*-  
ксилил)-фталита (т. пл. 179°) получают 2-карбокси-  
2',5',2'',5''-тетраметилтрифенилметан (т. пл. 235°), цик-  
лизуют его в 1,4-диметил-9-(*n*-ксилил)-антрон (т. пл.  
190°), а из последнего получают 9-фенилоксантранол-  
тетракарбоновую-1,4,2',5' к-ту, бесцветные кристаллы,  
т. разл. 300°, которую восстанавливают в VI, т. разл.  
340—345°. Р-р 7 ч. VI в 70 ч. конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают до  
110° и выделяют 2 ч. V, а из маточного р-ра получают  
4 ч. сульфированного V. В-во III и V представляют со-  
бой темно-кр. порошки, разлагающиеся при высокой  
т-ре не плавясь, с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дают фиолетово-кр.  
окрашивание. Они применяются для синтеза красите-  
лей.

О. Магидсон  
5J1225. Амиды стильбендикарбоновой кислоты.  
Long Robert S., Tsang Sien Moo. Stilbene dicar-  
boxylic acid amides. [American Cyanamid Co.]. Пат. США  
2898371, 4.08.59.—Патентуются полные моновзамещ. ами-  
ды стильбендикарбоновой-4,4'-к-ты (I к-та), в которых  
заместителями являются одинаковые или различные  
ароматич. остатки, содержащие 1—2 шестичленных  
кольца, замещенные окси-, амино-, ацетоацетилами-  
но или пиррозоли-1-группой и возможно другими заме-  
стителями. Амиды I получают р-цией хлорангидридов  
I с ароматич. аминами; амиды пригодны в качестве  
азосоставляющих для синтеза азокрасителей. Кипяче-

нием 1,34 ч. I и 16,4 ч. SOCl<sub>2</sub> получают хлорангидрид I,  
отгоняют избыток SOCl<sub>2</sub>, к остатку прибавляют 3,92 ч.  
И-кислоты в форме Na-соли и 24,6 ч. сухого пиридина,  
кипятят 1 час, охлаждают до 20°, отфильтровывают и  
дважды кристаллизуют из воды динатриевую соль бис-  
(5-оксип-7-сульфонафтил-2)-амида I (II). 10,72 ч. I,  
13,83 ч. SOCl<sub>2</sub> и 393 ч. пиридина нагревают при 55° до  
конца р-ции, прибавляют 25 ч. γ-кислоты, кипятят до  
окончания р-ции, выливают в 500 ч. воды, 100 ч. NaCl  
и 12 ч. соды, отгоняют пиридин водяным паром, филь-  
руют, фильтрат охлаждают, отфильтровывают и 10%-  
ным NaCl промывают динатриевую соль бис-(8-окси-  
6-сульфонафтил-2)-амида-I (III). 1 ч. II, 20 ч. сухого  
пиридина и 0,89 ч. SOCl<sub>2</sub> размешивают при 50—55° до  
окончания образования хлорангидрида, конденсируют  
при кипении с 1,31 ч. 1-аминоафта-7, выливают в  
200 ч. воды и отфильтровывают осадок, который рас-  
творяют в 80 ч. спирта и 7,6 ч. 5 н. КОН, при кипении  
постепенно разбавляют 100 ч. воды, фильтруют и под-  
кислением фильтрата выделяют бис-(7-оксинафтил-1)-  
амид I (IV), т. пл. > 325° (из воды. пиридина). Анало-  
гично из *m*-аминофенола получают бис-(*m*-оксина-  
нид) I, а из *m*-аминоацетанилида с последующим гид-  
ролизом получают бис-(*m*-аминоанилид) I. Сочетани-  
ем амидов I с диазосоединениями непосредственно или  
на хлопчатобумажной ткани получают следующие диа-  
зокрасители (указаны диазо- и азосоставляющие и  
цвет окраски): 3-амино-4-метоксибензолсульфокислота,  
II, синевато-кр. (Cu-комплекс); антрахинона к-та  
III, синевато-алый (с последующим немедленным или  
хромированием); бензидин, III, красновато-кор.; 1-ами-  
ноантрахинон, IV, роз.; 5-нитро-*n*-анизидин, IV, бордо;  
5-нитро-*o*-анизидин, IV, сине-кр.; дианизидин, IV,  
синий.

В. Уфимцев

См. также: Трициклические пентаметицианины и  
триметицианины 5Ж184. Синтез некоторых 1-метил-2-  
фенилхинолиниметиновых и флаволометиновых краси-  
телей 5Ж193. Синтез и исследование полиметиновых  
красителей 5Ж289. Промежуточные продукты синтеза  
красителей 5J1101, 5J1114, 5J1140, 5J1176, 5J1178, 5J1191,  
5J1192

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ГАЛЕНОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ

Редакторы Н. А. Медызовская, М. Я. Старосельская

5J1226. Американская химическая промышлен-  
ность. Часть I. Производство и сбыт фармацевтических  
продуктов на территории США. Часть II. Производство  
фармацевтических продуктов фирмами за пределами  
США. Malik Rex. The American chemical industry.  
Part I. Indigenous. Part II. Abroad. Chem. Prod., 1960,  
23, № 5, 221—222; № 6, 268—269 (англ.)

5J1227. Применение ИК-облучения в фармацевтиче-  
ской промышленности. Kedvessy György. Az in-  
fravörös sugárzás alkalmazása a gyógyszerészeti technol-  
ogiában. «Gyógyszerészet», 1960, 4, № 5, 168—170 (венг.;  
рез. нем.).—Обзор. Библ. 11 назв. М. С.

5J1228. Силиконы и их применение в фармации.  
Ventricelli Vitantonio. I siliconi e loro utilizzazione  
in chimica farmaceutica. «Corriere farmac.», 1960,  
15, № 9, 196—197 (итал.).—Обзор. Библ. 5 назв.

А. Гинабург  
5J1229. Применение пластмасс для упаковки лекар-  
ственных препаратов. Homkowski Stanisław.  
Tworzywa sztuczne jako opakowania leków. «Farmac.

polska», 1960, 16, 13—14, 254—257 (польск.)— Обзор. Библ. 23 назв. Т. Б.

5Л230. Эффективность использования отработанных газов на фармацевтических заводах Такэда и Кандзакэ. Ямамото Мамору. «Нэцу канри сирэ, Heat Engng», 1960, № 2, 22—25 (японск.)

5Л231. Ускоренное обесцвечивание стандартных красителей (применяемых в фармацевтике) в присутствии неионных поверхностноактивных веществ. Scott Morton W., Goudie Alex J., Huettelman Arthur J. Accelerated color loss of certified dyes in the presence of nonionic surfactants. «J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.», 1960, 49, № 7, 467—472 (англ.)

5Л232. Применение перхлората калия в фармацевтике. Szentmiklósi Pál. A káliumperklorát gyógyszerészeti alkalmazásáról. «Gyógyszerészet», 1960, 4, № 6, 233—234 (венг.)—Обзор. Библ. 4 назв. М. С.

5Л233. Сульфат *n*-фенилэтилгидразина. Occhiaiini Enzo. Il solfato di *n*-feniletilidrazina. «Corriere farmaceutico», 1960, 15, № 9, 181—182 (итал.)—Новый препарат «Нардил» эффективен при лечении депрессивных состояний. Описаны его свойства, дозировка, наблюдаемые побочные явления и противопоказания.

А. Гинзбург

5Л234. Антикоагулирующие средства: производные кумарола. Gensini Enzo. Gli anticoagulanti: cumarolici. «Corriere farmaceutico», 1960, 15, № 3, 80—83 (итал.)—Кумаролы представляют собой производные 4-оксикумарина, по структуре близкие к витамину К<sub>1</sub>, обладающие антикоагулирующим действием. Описаны различные способы синтеза ряда производных кумаролов, приведены структурные ф-лы и характеристики. Библ. 19 назв. А. Гинзбург

5Л235. Синтез уротропина. Ян Юн-хуэй, Ван Вэй-чжэн. «Яосюэ тунбао», 1960, 8, № 1, 24—26 (кит.)—Описан синтез уротропина р-цией  $\text{CH}_2\text{O}$  с  $\text{NH}_3$ , по схеме химико-фармацевтика. з-да г. Гирин (КНР). Метод отличается тем, что р-цию проводят при  $t \leq 55^\circ$  в течение 1,5 часа. Выход уротропина составляет 81,3% (в расчете на исходный альдегид). Библ. 5 назв. А. Зонитат

5Л236. Синтез моносемикарбазона *dl*-адренохрома (адреназина). Не Чжао-чжи, Чэнь Фань-чунь. «Яосюэ тунбао, Yaoshue tongbao», 1960, 8, № 4, 199—200 (кит.)—Адреназин — кровоостанавливающий препарат, не оказывающий действия на кровяное давление и сердечную деятельность, получают из адреналина, полученного конденсацией пирокатехина с монохлоруксусной к-той в присутствии  $\text{POCl}_3$  при  $75-85^\circ$  в течение 6—8 час. с последующим действием метиламина при  $40-50^\circ$  в спирт. р-ре. Полученный адреналин действием 30—34%-ной  $\text{HCl}$  превращают в хлоргидрат, который восстанавливают в присутствии  $\text{Pd}$ -черни. К суспензии 500 г адреналина в 100 л воды и 150 мл  $\text{HCOON}$  прибавляют по частям в течение 1 мин. при энергичном перемешивании охлажденный до  $< 5^\circ$  р-р 2,5 кг железосинеродистого калия и 800 г  $\text{NaHSO}_3$  в 7 л воды. Через 2 мин. в смесь добавляют р-р 500 г хлоргидрата семикарбазиды и 400 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 3 л воды, перемешивают 5 мин., оставляют на 5 час. при  $< 40^\circ$ . Осадок отделяют, промывают последовательно водой, спиртом и эфиром, сушат в вакууме при низкой  $t$ -ре и получают 300 г адреназина, т. пл.  $212-215^\circ$ .

А. Зонитат

5Л237. Некоторые ацилпроизводные 4-аминоантипирина. Перищен Т. П., Степнова Г. М. В сб. «Новые лекарст. растения Сибири, их лечеб. препараты и применение». Вып. 5. Томск, Томский ун-т, 1959, 72—75.—Для установления зависимости между антипиретич., анальгетич. и противосудорожным действием и хим. строением ацилпроизводных 4-аминоантипирина и 1-фенил-3-метил-4-аминопирозолона-5 синтезированы следующие ацилпроизводные: 4-пропионил-, 4-бутирил и 4-изовалериламиноантипирин. Сделано заключение, что ацилирование первичной амино-

группы 4-аминоантипирина приводит к уменьшению токсичности этого соединения с сохранением его ценных физиологич. свойств.

А. Вавлюков

5Л238. Некоторые производные 3-метокси-6-(сульфаниламидо)-пиридазина. Гортинская Т. В., Шенна Н. П., Щукина М. Н. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 9, 23—25.—Воспроизведен синтез 3-метокси-6-сульфаниламидопиридазина (кинекса) и получены продукты его ацилирования малеиновым, янтарным и фталевым ангидридом. При конденсации с фталевым ангидридом, кроме 3-метокси-6-( $N^4$ -фталилсульфаниламидо)-пиридазина, получено также его фталимидное производное, т. пл.  $243,5-244,5^\circ$ . Выводы авторов

5Л239. Противогистаминный препарат дипразин. Го Чжун-вэнь, «Яосюэ тунбао», 1960, 8, № 1, 23—24 (кит.)—Дипразин — хлоргидрат  $N$ -(2-диметиламинопропила)-фентиазина (I) — белый порошок, т. пл.  $220-225^\circ$ . Технологич. процесс синтеза I состоит из получения хлоргидрата 2-хлор-1-диметиламинопропана (из 2-хлорпропанола), фентиазина (исходя из анлида), конденсации их в основание I и, наконец, р-цией последнего с  $\text{HCl}$  (газ) в среде ацетона. Отмечены опасные места произ-ва. За границей I известен как прометазин, фенерган, атозил, ферган и тирган.

Чжан Чжи-пин

5Л240. Активные вещества спорыньи. Padovani Umberto. Principi attivi della segala cornuta. «Corriere farmaceutico», 1960, 15, № 3, 87 (итал.)—Обзор свойств, механизма действия и областей применения алкалоидов эрготамина (I), содержащегося в спорынье. I выпускается в препарате гинерген (тарпарт I) в виде капель, пилюль и ампульных р-ров в дозах по 0,0005 г.

А. Гинзбург

5Л241. Фунгистатическое действие *in vitro* некоторых алкалоидов *Chelidonium majus* L. Frenkel Irina, Košíński Roman. Fungistatyczne działanie *in vitro* niektórych alkaloidów glistnika *Chelidonium majus* L. «Dissert. pharm. PAN», 1960, 12, № 1, 7—10 (польск.; рез. русск., англ.)—Протопин, сангвинарин и хелидонин в конц-ии  $> 746,7 \mu\text{л}$  задерживают рост грибов, вызывающих заболевание кожи: *Epidermophyton* Kaufmann-Wolf-Priestley и *E. inguinale*.

А. Рыжко

5Л242. Исследование наперстянки. VI. Строение гиторины. Sasaki Yashio. «Якутаку дзасси, Yakutaku zasshi, J. Pharm. Soc. Japan», 1959, 79, № 6, 825—829 (японск.; рез. англ.)—Ранее установлено, что гиторин (I) представляет собой моноглюкозид гитоксигенина. При хроматографии на бумаге I, обработанного ферментом из улитки [бензол-этилацетат-вода (8:5:4), восходящий метод], появляется только одно пятно ( $R_f$  0,485) на месте, отличном от такового I ( $R_f$  0,00) и гитоксигенина ( $R_f$  0,68). Доказано, что выделенный из реакционной смеси продукт представляет собой гиторозид. В то же время при гидролизе I в мягких условиях (0,05 н.  $\text{HCl}$  в 50%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в течение 45 мин. при нагревании) получают сахар дигиланидобиозу. Из вышеприведенных фактов следует, что I можно рассматривать как дигиланидобиозид гитоксигенина. Часть V см. РЖХим, 1960, № 24, 97684.

Из резюме автора

5Л243. Выделение вещества флавоноловой группы из цветов и листьев володушки золотистой. Дьяконова Л. Н. В сб. «Новые лекарст. растения Сибири, их лечеб. препараты и применение». Вып. 5. Томск, Томский ун-т, 1959, 53—56.—При обработке листьев и цветов указанного растения  $\text{CHCl}_3$ , водой, спиртом и уксусноэтиловым эфиром выделен глюкозид (т. пл.  $168^\circ$ ), гидролиз которого ведет к образованию рамнозы (сахарный компонент) и кверцитина (агликона). Полагают, что выделенный из растения глюкозид является кверцитрином.

Из резюме автора

5Л244. Проблемы промышленного производства антибиотиков. Philippe J. Les problèmes industriels de

la fabrication des antibiotiques. «Prod. pharmac.», 1960, 15, № 9, 397—404 (франц.)

51245. Ферментативные процессы с непрерывным введением культуры. Baruffini A. I procedimenti fermentativi in cultura continua. «Farmaco. Ed. prat.», 1960, 15, № 6, 394—398 (итал.).—Описана схема и оборудование для произ-ва продуктов фармацевтич. и бродильной пром-сти.

Ю. Белый  
51246. Выделение кристаллического эритромицина — основания из водных растворов. Петрова А. Ф., Халили Н. А., Штамм Л. К., Трахтенберг Д. М., Родионова Э. И., Гордина З. В. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 9, 32—36.—Разработана метод выделения эритромицина (I) из водных экстрактов с активностью  $\geq 3500$  ед/мл подщелачиванием экстракта 20%-ным р-ром NaOH до pH 9,8—10,2 и последующим нагреванием до 45—50°. Через 10—15 мин. отфильтровывают кристаллич. осадок основания I, который промывают горячей (60—65°) водой. Осадок растирают и сушат в вакуум-сушильном шкафу в течение 6—8 час. при 70—80° и остаточном давл. 20—30 мм рт. ст. Активность полученного препарата 800—850 ед/мг; выход 85—95%. Содержание золы  $\leq 1,5\%$ , влаги  $\leq 4\%$ . Перед осаждением из воды экстракта удаляют продуктовой воздухом следы бутылланта (которым I экстрагируют из нативного р-ра). Предложенный метод позволяет исключить из схемы получения I вторую экстракцию органич. р-рителем (CHCl<sub>3</sub>).

А. Вавилова  
51247. Выделение и химическая очистка нистатина. I. Выделение нистатина из влажного мицелия. Трахтенберг Д. М., Родионова Э. И., Гордина З. В., Ростовцева Л. И., Клейнер Г. И., Нагле Л. М., Лаздыня В. Я. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 8, 18—23.—Изучены условия экстракции нистатина (I) из влажного мицелия низшими алифатич. спиртами (метанолом, этанолом, изопропиловым спиртом) и разработаны методы выделения и очистки I из водно-спирт. экстрактов. Полученные данные могут быть положены в основу технологич. схемы произ-ва I.

Выводы авторов  
51248. О контроле экстрактов лекарственных растений. Toni Giuseppe. Sul controllo degli estratti di piante medicinali. «Fitoterapia», 1960, 31, № 1, 10—12 (итал.).—Обзор методов идентификации экстрактов лекарственных растений и обнаружения их фальсификации.

А. Верецагин  
51249. Лакричный корень — актуальное лекарственное сырье. Roca Battista. Una droga di attualità: la radice di liquerizia. «Corriere farmac.», 1960, 15, № 7, 133—134 (итал.).—Обзор. Библ. 11 назв. А. Г.

51250. К изготовлению водных извлечений из травы термонисса. Митягина З. М., Старикова Ю. П. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 69—73.—На основании проведенной работы рекомендуют при изготовлении водн. извлечений из указанной травы наряду с ранее применявшимися к-тами (лимонной, винной, HCl) использовать и бензойную к-ту. Являясь антисептич. средством, бензойная к-та значительно увеличивает стойкость водн. извлечений.

Из выводов авторов  
51251. Сироп из нигиры. Christensen E. V., Lang-Jensen E. Om figen-sirup. «Arch. pharmaci og chemi», 1960, 67, № 17, 815—822 (датск., рез. англ.).—Описан способ приготовления указанного сиропа. А. В.

51252. Химические и морфологические исследования венгерских и зарубежных образцов романики. Sárkányiné Kiss Irén, Szabóné Nagy Erzsébet, Tyihák Ernő. Hazai és külföldi származású kamillák fenológiai, alakantani és hatóanyagtartalmi vizsgálata. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 1, 35—48 (венг.; рез. нем.).—Обзор. Библ. 124 назв. М. С.

51253. Контроль бидистиллированной воды, применяемой в производстве вакцины против полиомиелита.

С. Смирнова Г. А. «Тр. Моск. н.-и. ин-та препаратов против полиомиелита», 1959, 1, 44—49

51254. Термическая стойкость инсулина, приготовленного из кристаллов Zn-инсулина. Stephenson N. R., Romans R. G. Thermal stability of insulin made from zinc insulin crystals. «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, № 6, 372—376 (англ.).—Торговый препарат инсулина (I) хранили в течение 2 лет (обычный срок хранения I) при t-рах 2—36°. Полная активность I сохранялась в течение всего этого срока при хранении при 2°. Активность I снижалась со временем при хранении при более высоких t-рах: через 1 год хранения при 20—25° активность образца I падала на 20%. Хранение при 2—20° вызвало постоянное, но едва заметное падение активности. В начальный период падение активности происходит, очевидно, по р-ции нулевого порядка.

А. Вавилова  
51255. Химотрипсин. Mazzinghi Anna Maria. La chimotripsina. «Corriere farmac.», 1960, 15, № 9, 179—180 (итал.).—Описаны способы получения, определения активности, области применения и дозировка химотрипсина — протеолитич. фермента поджелудочной железы, применяемого при лечении воспалительных процессов.

А. Гинзбург  
51256. Усовершенствование способа получения холестерина. Ли Юй-чэп. «Яосюэ тунбао, Yaohue tongbao», 1960, 8, № 6, 306—307 (кит.).—Извлечение холестерина из костного мозга свиней проводят последовательной семикратной обработкой сырья смесью эфира (уд. в. 0,73) с 90—95%-ным спиртом (2:3). Экстракты фильтруют, концентрируют вначале при атмосферном давлении и 36—38°, затем при t-ре 78—80° и затем в неглубоком вакууме. Остаток растворяют при нагревании в 95%-ном спирте, р-р оставляют на 48 час. при ~20°, осадок отделяют, промывают водой, перекристаллизуют из 95%-ного спирта и сушат 24 часа при <80°.

А. Зонитог  
51257.  $\alpha$ -Амино- $\beta$ -оксипропионовая кислота (серин). Гао Чэнь-цзи. «Яосюэ тунбао, Yaohue tongbao», 1960, 8, № 5, 253 (кит.).—Патентуется способ получения серина из коконного сдир. Сдир с водой в соотношении (1:20—25) обесклеивают кипячением в течение 5 час. Полученный р-р серина упаривают до 59—70° Bé вначале при t-ре кипения р-ра, а затем при 90°, затем серинич. гидролизуют технич. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé) в кол-ве 0,8—0,9 кг/кг сухого серинич. (24 часа при 106—120°). Р-р обесцвечивают активированным углем, подщелачивают Ba(OH)<sub>2</sub> до pH 9, выдерживают 1 час и нейтрализуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7), фильтруют, фильтрат при t-ре 60—80° упаривают в вакууме при 60—80° до 27—34° Bé и кристаллизуют. Продукт растворяют в горячей воде (1:2), р-р повторно обесцвечивают активированным углем, фильтруют, постепенно охлаждают, кристаллы промывают 50—70%-ным спиртом (2—3 раза), сушат и получают чистый серин. Приведено описание методов анализа продукта. А. Зонитог

51258. Стерилизация медикаментов  $\gamma$ -лучами. Часть I. Дистиллированная вода в ампулах. Arizan D., Constantinide A., Adrian P., Cancea M., Balu S., Rosetti M., Stanesco F., Cosma V. Sterilisation des médicaments a l'aide des rayonnements gamma. Note 1. Ampoules contenant de l'eau distillée. «Large Radiat. Sources. Ind. Vol. 2», Vienna, 1960, 261—271 (франц.; рез. англ., русск., исп.).—Установлена доза облучения  $\gamma$ -лучами (источник Co<sup>60</sup>) ампул с дистил. водой, искусственно зараженной зародышами аэробных и анаэробных бактерий в различной конц-ии. Сделано заключение, что стерилизация  $\gamma$ -лучами при низкой t-ре может быть применена для промышленного произ-ва ампулированной дистил. воды с большим экономич. эффектом.

А. Вавилова  
51259. Деминерализованная вода. 3. Сравнительное исследование двух типов ионообменных аппаратов. 4. Предварительное сообщение о влиянии пирогенных



веществ на факторы коагуляции крови. Rasmussen Poul. *Demineraliseret vand. 3. Sammenlignende undersøgelser over «Mixed-bed» og flerkolonne-ionbyttere. 4. Foreløbig meddelelse om pyrogens indvirkning på blodets koagulationsfaktorer.* «Dansk tidsskr. farmaci», 1960, 34, № 2, 17—34; № 3, 41—46 (датск.; рез. англ.).—Сообщение 2 см. РЖХим, 1959, № 14, 50652. А. В.

51260. Влияние на разложение лекарственных препаратов различных наполнителей и тары. Whittet T. D. *Decomposition of medicaments due to excipients and containers, and its prevention.* «Amer. Perfumer and Arom.», 1960, 75, № 3, 28—32 (англ.).—См. РЖХим, 1960, № 12, 48936.

51261. Исследование качества галеновых и лекарственных препаратов. VI. Б. Гранулированные порошки. 1. Анализ условий, влияющих на определение скользящих свойств. Melichar M., Malý J., Murscek J., Jarmay A. *Studium jakostních ukazatelů galenik a léků. VI. Zrněné prášky. 1. Rozbor podmínek ovlivňujících stanovení kluznosti.* «Českosl. farmac.», 1960, 9, № 5, 223—228 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—На гранулированном порошке молочного сахара исследовали влияние размера гранул и частиц порошка (негранулированного), а также трения и разрушения зерен на определение скользящих свойств. Установлено, что для указанного исследования необходимо готовить гранулированный порошок с величиной частиц 0,25 мм. Вследствие разрушения зерен при отбирании проб нельзя дважды определять скользящие свойства одной и той же навески порошка. Часть V см. РЖХим, 1960, № 7, 27730. Р. А.

51262. Растворимые в кишечнике покрытия для пилюль и таблеток. Popescu C., Brăileanu Cl., Stănescu V., Zubco Dumitra, Niculescu Virgil. *Învelişuri enterosolubile pentru pilule şi tablete.* «Farmacia (RPR)», 1960, 8, № 2, 145—156 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Для изготовления указанных покрытий исследованы шеллак (Ш), виницетол, олеат Zn и зеин. Хорошие результаты получены с эфирно-спирт. р-ром Ш (2 слоя), после предварительного покрытия таблеток слоем коллодия, а также с ацетон-спирт. р-ром Ш после предварительного покрытия таблеток стеариновой к-той. Из остальных препаратов лучшие результаты получены с 5%-ным спирт. р-ром зеина после предварительного покрытия таблеток простым сиропом. Этерификацией сплавлением синтезированы новые соединения: кислые фталаты лактозы, сахарозы, глюкозы, сорбита и поливинилового спирта. Покрытия на основе этих соединений дают хорошие качества, показатели. Из резюме авторов

51263. Применение бананового крахмала в качестве разрыхляющего агента в таблетках.—Use of banana starch as a disintegrating agent in compressed tablets. «Вигьян Прагати, Vigyan Pragati», 1960, 9, № 5, 129—134 (хинди; рез. англ.).—Банановый крахмал (БК)—продукт без цвета и запаха; гранулы БК в 4 раза больше гранул маисового крахмала. Применение БК в таблетках лактата Са, карбоната Са, фенацетина и фенобарбитона дало такие же результаты, как и маисового крахмала. А. В.

51264. Применение водорастворимых производных целлюлозы в качестве первичных эмульгирующих средств. Часть II. Davies R. E. M., Rowson J. M. *Water-soluble cellulose derivatives. Uses as primary emulsifying agents. Part II.* «J. Pharmacy and Pharmacol.», 1960, 12, № 4, 237—244 (англ.).—Исследовано влияние нагревания, к-ты, щелочи, соли и спирта на устойчивость метил-, метилэтил- и Na-карбоксиметилцеллюлозных эмульсий жидкого парафина. Все эмульсии были устойчивы при 40° в течение 4—8 недель, но при 80° быстро разрушались. Нагревание при 145° в течение 30 мин. уменьшает устойчивость эмульсии с Na-карбоксиметилцеллюлозой. Устойчивость эмульсий в присутствии различных добавок сильно зависит от

физ. свойств продуктов р-ции. Часть I см. РЖХим, 1960, № 18, 74485. А. Вавилова

51265. Инъекционные растворы. Опыты, проведенные в аптеке больницы Бисепберга в Копенгагене. I. Mortensen Helge. *Infusionsvaesker Erfaringer indhøstet på BBH-apotek. 1: Fremstilling.* «Arch. pharmaci og chemi», 1960, 67, № 18, 861—877 (датск.; рез. англ.).—Подробное описание методов приготовления указанных р-ров; отмечена важность применения асептических хим. продуктов и воды. Даны указания по способам мытья бутылей для р-ров и описана установка для автоклавирования. Из резюме автора

51266. Исследование реологических свойств углеводородных мазевых основ для глазных мазей. Nielsen G. Kragh, Münzel K. *Rheologische Messungen an Augensalbengrundlagen aus Kohlenwasserstoffen.* «Pharmac. acta helv.», 1960, 35, № 7, 301—310 (нем.; рез. франц., англ.)

51267. Получение суппозиторий по рецептурному справочнику на галеновые препараты INAM. Fumneri Adalberto Enzo. *Sulla preparazione delle supposte del formulario galenico INAM.* «Boll. chim. farmac.», 1960, 99, № 2, 94—100 (итал.).—Приведен перечень рецептур с применением в качестве основы метил- и пропил-п-оксибензоатов. Для расфасовки суппозиторий применяют упаковку из полистирола из инертной пластмассы. Библ. 12 назв. А. Гинзбург

51268. Физические свойства эластичных материалов для слепков, применяемых в зубопротекторной практике. Craig R. G., Peyton F. A. *Physical properties of elastic duplicating materials.* «J. Dental Res.», 1960, 39, № 2, 391—404 (англ.)

51269. Антимикробные свойства некоторых производных аценафтена. Ротмистров М. Н., Стеценко А. В., Кулик Г. В., Василевская И. А., Байшева В. Г., Гамалея Н. Ф. «Микробиология», 1960, 29, № 5, 757—761 (рез. англ.).—Исследованы антимикробные свойства 0,5%-ных ацетоновых и спирт., а для соединений, растворимых в воде, 1%-ных водн. р-ров 18 синтезированных производных аценафтена (I) (отход коксохим. произ-ва, обладающий значительными антимикробными свойствами, не растворимый в воде и плохо растворимый в доступных органич. р-рителях). Установлено, что введение в аценафтенное кольцо галеноидов и оксигруппы повышает антимикробную активность указанных соединений. Наиболее яркими бактериостатич. и фунгиостатич. действиями обладают 5-окси-I, 5-окси-6-хлор-I, 5-бром-I, 5-амино-I, 6-хлор-5-амино-I, имид нафталевой к-ты, 4-бром-3-нитро-нафталевой ангидрид. А. Вавилова

51270. Свойства катионообменных смол и их применение в анализе некоторых лекарственных препаратов. Ли Чжэн-юань. «Юсюэ тунбао, Yaoxue tongbao», 1960, 8, № 5, 244—247 (кит.).—Обзор. Рассмотрены свойства некоторых катионообменных смол, методы определения их обменной способности и применения для колич. анализа фармацевтич. препаратов. А. Зонитар

51271. К определению степени чистоты фармакопейных препаратов. Определение примесей йодидов в соляной кислоте, хлоридах и бромиды. Végh Antal, Szász György, Papp Ottó. *Adatok a gyógyszerkönyvi tisztasági vizsgálatokhoz. Jodid- és szennyezés kimutatása sósavban, kloridokban és bromidokban.* «Acta pharm. hung.», 1960, 30, № 2, 49—57 (венг.; рез. нем.).—Исследовались фармакопейные методы определения J<sub>2</sub> в хлоридах и бромиды. Установлено, что для определения окисленного в J<sub>2</sub> йодида наилучшие результаты дает взбалтывание с CHCl<sub>3</sub>; метод более чувствителен, чем йодкрахмальный. Библ. 11 назв.

51272. Количественное определение мышьяка в кристаллическом арсенате натрия. Быстров С. П., Варакина А. Ф. «Аптечн. дело», 1960, 9, № 4, 20—

РЖХим, Завилова  
проведена  
pharmac.  
англ.).—  
азанных  
огенных  
способам  
вка для  
е автора  
угле-  
Niel-  
essungen  
rstoffen.  
0 (нем.)

турному  
Fumane  
delle  
nim. far-  
en пере-  
овы ме-  
ки суп-  
ола или  
инабург  
матери-  
ий прак-  
properties  
», 1960,

произ-  
ецен-  
.. Бай-  
», 1960,  
антими-  
а для  
и. р-ров  
(I) (от-  
выми  
в воде  
телях).  
колько  
ую ак-  
и бак-  
ладают  
хлор-ф-  
ро-на-  
вилова  
их при-  
епара-  
e tong-  
мотре-  
мето-  
имене-  
гов.

онитат  
рмако-  
идиод-  
h Ал-  
a gub-  
епуе-  
okkban.  
; рез.  
преде-  
для ре-  
е чув-

аторов  
ка в  
С. П.,  
, 20—

26 (рез. англ.).—Предложен броматометрич. метод определения As в кристаллич.  $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (воспроизводимость 0,23%, точность 0,36%). Указано, что во избежание потерь  $\text{As}^{3+}$  на испарение при определении необходимо сокращать время нагревания сернических р-ров As до минимума. Проверка предлагаемого метода анализа подтвердила его преимущества (лучшая воспроизводимость по сравнению с методом Ф VII), что позволяет его рекомендовать для включения в ФХ.

Из выводов авторов  
5J1273. Определение свободного йода и йод-йодида в спиртовом растворе йода. Rózsá Pál. Adatok a szeszes jódoldat szabad jód- és jodidjód-tartalmának meghatározásához. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 2, 84—87 (венг.; рез. нем.).—В мерную колбу на 50 мл помещают ~2 мл спирт. р-ра  $\text{I}_2$ , свободный  $\text{I}_2$  титруют 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и доливают водой до метки. 25 мл полученного р-ра подкисляют 5 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавляют водой до 50 мл и титруют 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  в присутствии 5 капель 1%-ного водн. р-ра метанитового желтого.

Из резюме автора  
5J1274. Определение йода в Vasolimentum jodatum. Cieszyński Tadeusz, Masiakowski Jerzy. Oznaczenie jodu w Vasolimentum jodatum. «Farmac. polska», 1960, 16, № 5, 83—85 (польск.).—Описан простой метод определения общего, свободного и связанного в органич. и неорганич. соединениях  $\text{I}_2$  в указанном препарате. Общий  $\text{I}_2$  определяют титрованием р-ром  $\text{KIO}_3$  после восстановления Zn, свободный — титрованием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{I}_2$  в органич. соединениях определяют в хлороформном экстракте титрованием  $\text{KIO}_3$  после восстановления Zn, в неорганич. соединениях — методом Фольгарда в водн. экстракте. В. Иванова

5J1275. Количественное определение 1-(п-бромфенил)-1-фенилэтанола и 1,1-дифенилэтанола. Buděšinský B., Aiknerová M., Stanovéní 1-(p-bromfenyl)-1-fenyletanolu a 1,1-difenyletanolu. «Českosl. farm.», 1960, 9, № 6, 312—313 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—1—2 мг-экв в-ва растворяют в 10 мл смеси  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и кипятят 90 мин. с обратным холодильником. Холодильник промывают 10 мл  $\text{CHCl}_3$  и к охлад. смеси точно добавляют 25 мл 0,1 н. р-ра  $\text{Br}_2$  в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь перемешивают и через 5 мин. прибавляют 10 мл 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 мл воды, 1 г KI и титруют 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (индикатор — крахмал). Если препарат содержит этиленпропиловое, его также определяют броматометрически, но без дегидратации. Ацетофенон и бромацетофенон, обычно присутствующие в технич. препаратах, определению не мешают.

Из резюме авторов  
5J1276. Пиридил-2-альдоксим-N-метилйодид. Halset Magnés, Skogan Ole. PAM, Pyridyl-(2)-aldoksim-N-metyljodid. Kort oversikt over stoffets kjemiske og fysikalske egenskaper. «Medd. Norsk farm. selskap», 1959, 21, № 11, 141—157 (норв.; рез. англ.).—Обсуждены физ. и хим. свойства указанного соединения (ПАМ). Указано, что коэф. экстинкции зависит от pH исследуемых р-ров. При облучении УФ-светом или при повышении pH р-ра ПАМ разлагается (наибольшей устойчивостью ПАМ обладает при pH р-ра 4,2). Описаны методы колич. и качеств. анализа ПАМ, основанные на определении цианида, получающегося при расщеплении ПАМ в щел. среде, и определении УФ- и ИК-спектры поглощения. Библ. 16 назв.

Из резюме авторов  
5J1277. Определение малых количеств дитиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты (хлоргидрата бенактизина) в неводной среде. Simoný István, Tóth Zoltán, Szabo Dezsó. Vizsgálatok kismennyiségű sóvas benzilsavdiethylaminoetilester (benactylin hidroklorid) meghatározására vízmentes közegben. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 3, 129—132 (венг.; рез. нем.).—Определение основано на титровании 0,005 н. п-толуолсульфокислотой в  $\text{CHCl}_3$ . Точность метода

1,5%. Метод применим для анализа таблеток, содержащих 1 мг активного в-ва.

Резюме авторов  
5J1278. Определение некоторых производных пиперидина в неводной среде. Vida Lászlóné. Néhány piperidin-származék meghatározása vízmentes közegben. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 2, 68—73 (венг.; рез. нем.).—Описан метод определения трех производных пиперидина в лекарственных препаратах. Активные компоненты определяют в лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии генцианового фиолетового, препараты экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  и определяют в экстракте в присутствии смеси генцианового фиолетового и диметилового желтого (8:20) (1%-ный р-р в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Из резюме автора  
5J1279. Колориметрический метод определения метиламинопиридина (мепирия). Monnier D., Giacometti J., Aries R. Dosage colorimétrique de la methyl amino pyrimidine (mépyrium). Mitt. Geb. Lebensmittelforsch. und Hyg., 1960, 51, № 3, 187—195 (франц.; рез. нем., англ.).—Описан спектрофотометрич. метод колич. определения мепирия [хлоргидрата хлористого 1-(2-пропил-4-амино-5-пиридилметил)-2-метилпиридина], основанный на его р-ции в щел. среде со смесью 5%-ного водн. р-ра  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 1%-ного метанольного р-ра нафталиндиазола, и определения поглощения при 546 мμ. Описанный метод позволяет определить мепирий в кол-ве 10 γ. Приведены таблицы и графики.

Л. Стекольников  
5J1280. Физико-химическое исследование пирамидона. Стрельникова Н. Д., Гаврилин Г. Ф., Желнов А. А., Киричкова Г. В. В сб. «Новые лекарств. растения Сибири, их лечеб. препараты и применение». Вып. 5. Томск, Томский ун-т, 1959, 68—71.—Для решения вопроса о реакционной способности пирамидона (I) в р-циях комплексообразования исследовано методом термич. анализа 16 двойных систем, в состав которых входили I и органич. соединения, содержащие физиологич. активные функциональные группы — фенолы (карболовая к-та, α- и β-нафтолы, пирокатехин, резорцин, гидрохинон), соединения с амидными группами (люминал, веронал, фенацетин, ацетанилид, аспирин). Установлено, что в р-циях комплексообразования I достаточно реакционноспособен, обладая преимущественно электронодонорными свойствами. Полагают, что усиление болеутоляющего действия I в присутствии веронала или люминала происходит вследствие лучшего анальгетич. действия новых соединений указанных в-в с I (в соотношении 1:1). На основании полученных данных рекомендуют пересмотреть рецептуру и способ приготовления препаратов вердон и пирамидона с учетом хим. взаимодействия между компонентами указанных препаратов. А. В.

5J1281. Полярграфический метод определения оротовой кислоты. Icha F. Polarographische Bestimmung der Orotsäure. «Pharmazie», 1959, 14, № 12, 684—685 (нем.).—Описан метод определения оротовой к-ты (I урацилкарбоновой-4 к-ты), применяемой для лечения болезней печени. Наилучшие результаты получены при применении буферного р-ра по Бриттон — Робинзону (pH 2,1), при котором высота волны пропорциональна конц-ии I (приведены кривые и ф-лы для расчета). Способ позволяет проводить определение I в присутствии 6-азаурацила.

Р. Смирнов  
5J1282. Анализ рутин. Michalak A., Bednarska D. Metodyka badań rutyny. «Farmac. polska», 1960, 16, № 13—14, 252—254 (польск.).—Разработан метод определения примеси кверцетина в рутине (I) с применением хроматографии на бумаге. Р-рителем служит смесь  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{лед. CH}_3\text{COOH} + \text{вода}$  (4:1:5). Приведены методики качеств. и колич. анализа I. Колич. определение основано на р-ции I с  $\text{SbCl}_3$  и последующем фотометрич. анализе.

В. Иванова  
5J1283. Количественное определение хлоргидрата папаверина в одно- или многокомпонентной системе

методом хроматографии на бумаге. I. Количественное определение хлоргидрата папаверина методом хроматографии на бумаге. Rác István. A papaverinium-klorid-tartalom papírkromatográfiás meghatározása egy és több komponensből álló rendszerekben. I. A papaverinium-klorid papírkromatográfiás kvantitatív meghatározása. «Acta pharm. hung.», 1960, 30, № 1, 21—26 (венг.; реф. нем.).—Описан быстрый метод определения хлоргидрата папаверина (I). Для определения применяют бумагу, смоченную фосфатно-цитратным буферным р-ром (рН 4), и систему р-рителей эфир-лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -вода (9:1,5:9). Для I получено значение  $R_f$  0,31. Установлена линейная зависимость между поверхностью пятна I и логарифмом конц-ии. Ошибка определения  $\pm 4\%$ . И. Фомина

51284. Анализ природных лекарственных веществ с применением хроматографии и электрофореза на бумаге. Paris R. Použití chromatografie a elektroforézu na papíře při kontrole léčiv rostlinného původu. «Českosl. farm.», 1960, 9, № 5, 252—254 (чешск.).—Обзор результатов качества и колич. анализа ряда лекарственных в-в, содержащих алкалоиды, глюкозиды, производные антрахинона и флавонона, кумарины, дубящие в-ва и др. Установлено, что применение электрофореза дает лучшие результаты. Библ. 13 назв. З. Смелый

51285. Нитропруссид натрия как реактив на алкалоиды. Великов В. Г. «Мед. пром-сть СССР», 1960, № 9, 43—47.—Разработаны новые цветные р-ции на пилокарпин, сферофизин, пахикарпин, теofilлин, салысолин и салысолидин с нитропруссидом Na. Р-ции, чувствительность которых находится в пределах от 200  $\mu$  до 1 мг, использованы для идентификации эуфиллина и капельного метода открытия пилокарпина. Предложенные цветные р-ции рекомендуют для включения в ГФ IX. Выводы автора

51286. Количественное определение суммы алкалоидов в корневище скополии кавказской и в ее извлечениях. Новиков Ф. И., Прохоровский А. С. «Аптеч. дело», 1960, 9, № 4, 16—19 (рез. англ.).—Проверена воспроизводимость результатов и точность магнетально-хлороформного метода определения алкалоидов в корневище скополии, предложенного А. С. Прохоровским. Уточнено целесообразное время экстрагирования навески сырья, обеспечивающее равновесное состояние экстракционного процесса. Уточненный метод прост, нетрудоемок, дает хорошо воспроизводимые результаты и может быть рекомендован вместо сложного и недостаточно точного метода ГОСТ 2901—45. Выводы авторов

51287. Количественное определение суммы алкалоидов в траве и сухом экстракте термосиса. Дедова А. Л. «Аптеч. дело», 1960, 9, № 3, 39—43 (рез. англ.).—Проверен метод определения суммы алкалоидов в траве термосиса, предложенный ЦАНИИ. Предложен новый вариант, позволяющий освободиться от многократных вбальтываний в делительных воронках и связанных с этим потерь. Разработан простой и нетрудоемкий метод полумикроколич. определения суммы алкалоидов в сухом экстракте термосиса, который может быть рекомендован для внесения в технич. условия. Выводы автора

51288. Макромодификация метода Румпеля для определения алкалоидов спорыньи. Wichliński Lesław. Makromodifikacja metody Rumpela oznaczania sumy alkaloidów sporyszu. «Farm. polska», 1960, 16, № 8, 151—153 (польск.).—Метод основан на экстракции сырья 4%-ным водно-метанольным р-ром винной к-ты (1:20). После осаждения белков 10%-ным р-ром ацетата цинка экстракт фильтруют и определяют колориметрически реактивом Аллпорта. Кол-во алкалоидов определяют по калибровочной кривой. В. Иванова

51289. Количественное определение резерпина. II. Нитритный метод. Weis-Fogh Ole. Kvantitativ

bestemmelse af reserpin. II. Nitritmetoden. Arch. pharm. og chemi, 1960, 67, № 9, 425—443 (датск.; реф. англ.).—К 10 мл р-ра резерпина (I) в абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (конц-ия 25  $\mu\text{г}/\text{мл}$ ) добавляют 2 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл 0,4%-ного водн. р-ра  $\text{NaNO}_2$  и через 1 час 0,5 мл 5%-ного водн. р-ра сульфаминовой к-ты (для удаления избытка  $\text{NaNO}_2$ ). Через 30 мин. замеряют величину экстинкции образующегося 3-дегидро-I спектрофотометром Бекмана, модель В. Кривая экстинкции имеет 2 максимума: при 256 м $\mu$  ( $\epsilon$ (мол.) 17 300) и при 387 м $\mu$  ( $\epsilon$ (мол.) 24 600). При аналогичной обработке аммиачного р-ра получают 3-дегидрорезерпат с  $\lambda$ (макс.) при 318 и 331 м $\mu$ . Точность метода  $\pm 1\%$ . В присутствии антиоксидантов время р-ции с  $\text{NaNO}_2$  увеличивают до 1,5 часа и обработку сульфаминовой к-той до 1 часа. Точность определения I в присутствии антиоксидантов  $\pm 2\%$ . Сообщение I см. РЖХИМ, 1960, № 5, 19065. О. Колтанова

51290. Исследование поведения лекарственных веществ типа ларгактила по отношению к реакциям идентификации стрихнина. Ghimicescu Gh., Musteață Camelia, Surdeanu Elena. Contribuții la studiul comportării substanțelor medicamentoase de tip largactil față de reacțiile de identificare ale stricininei. «Farmacia» (RPR), 1960, 8, № 4, 299—304 (рум.; реф. русск., франц., англ., нем.).—Установлено, что как ларгактил (I), так и стрихнин (II) дают алкалоидные р-ции. С реактивом Дениже I дает р-цию, подобную р-ции с II: при обработке остатка конц. HCl появляется сначала красное окрашивание, исчезающее при восстановлении, снова появляясь при обработке нитритом. С реактивом Mandelin I дает розово-фиолетовое окрашивание, исчезающее при добавлении избытка реактива. Если р-цию проводят после восстановления, II дает розово-красное окрашивание, а I не окрашивается. Реактив Jorissen с I дает быстро исчезающую розово-фиолетовую окраску; после восстановления — такую же окраску со II, усиливающуюся в избытке реактива. Р-ция  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с II приводит к образованию быстро исчезающей фиолетовой окраски (то же и в случае I). После восстановления II дает стойкую розово-фиолетовую окраску, а I не окрашивается. Из резюме авторов

51291. Определение атропина и тропиновой кислоты. Levine Joseph, Roe Jesse E. The determination of atropine and tropic acid. «J. Assoc. Offic. Agric. Chemists», 1959, 42, № 4, 693—696 (англ.).—Атропин (I) и тропиновую к-ту (II) нитруют дымящей  $\text{HNO}_3$  в жидкой фазе, полученные продукты без выделения из реакционной массы восстанавливают гидросульфитом натрия, образующийся ароматич. амин диазотируют  $\text{HNO}_2$ , избыток  $\text{HNO}_2$  разрушают сульфаминовой к-той, продукт обрабатывают N-(1-нафтил)-этилендиаминном (реактив Bratton-Marshall), максим. окраска р-ра появляется через 30 мин. и сохраняется в течение 4 час. Поглощение измеряют при 550 м $\mu$ . Интенсивность окраски полученных р-ров подчиняется 3-му Ламберт-Бера, для анализа берут сульфата I  $\geq 4,0$  мг, сульфата II  $\geq 2$  мг. Смесь I и II разделяют хроматографией на колонке из целита, неподвижная фаза для II — р-р  $\text{NaHCO}_3$ , для I — 0,2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , р-ритель для I и II —  $\text{CHCl}_3$ . При упаривании элюатов I и II превращают в их соли. Библ. 13 назв. О. Колтанова

51292. Определение токоферолов. Salomone Brigida. Dosaggio dei tocoferoli. «Corriere farm.», 1960, 15, № 3, 74—76 (итал.).—Обзор методов определения токоферолов: 1) спектрофотометрический — в УФ-свете при  $\lambda$  2490 и 3000 Å; 2) колориметрический — окислением  $\text{FeCl}_3$  с последующим действием  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила (I) (красное окрашивание); 3) объемный (по Колюеру) — растворением в спирте в присутствии индикатора (дифениламин или малахитовый зеленый) с прибавлением сульфата церия (образование окрашенного осадка); 4) окисление  $\text{HNO}_3$  с последующим спек-





dex à base de Solanacées. «Ann. pharmac. franç.», 1960, 18, № 1—2, 45—48 (франц.).—Описано видоизменение р-ции Витали—Морена для быстрого определения алкалоидов группы тропана в порошке листьев белладонны, дурмана, белены, настоях из этих растений, в беленом масле, а также в инъекционных р-рах сульфата атропина и бромидата скополамина. Р-ция основана на извлечении алкалоидов из сырья смесью эфир- $\text{CHCl}_3$  (90:30) с последующей отгонкой р-рителя и колориметрич. определением продукта.

Л. Стекольников

5Л303. Непосредственное объемное определение галлоидов в галеновых препаратах. Rózsa Pál. Adatok gyógyszerkészítmények halogenid-tartalmának közvetlen terfogatos meghatározásához. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 1, 5—12 (венг.; рез. нем.).—Разработан способ осаждения для определения галлоидов цел. металлов в *Elizyrium thymi* и *Mistura chloralobromata* (Венгерская фармакопея V). В качестве индикаторов применяют метаниловый желтый или ацетат вариаминового голубого. Из резюме автора

5Л304. Определение гемолитического индекса *Viola odoratae*. Kolos Edéné Pethes Edit. Adatok a *Viola odoratae* radix hemolitikus indexének meghatározásához. «Gyógyszerészet», 1960, 4, № 5, 179—181 (венг.; рез. нем.).—Описано применение метода определения гемолитич. индекса по Венгерской фармакопее для исследования корневой фиалки. Приведены исследования по нахождению оптимальных условий экстракции для получения препарата, обладающего максим. активностью. Установлено, что наилучшие результаты дает экстракция 50%-ным спиртом при 1 часовом нагревании на водяной бане.

И. Фомина

5Л305. Химическое исследование лекарственных препаратов, содержащих полиэтиленгликоль. I. Водные растворы, содержащие твин 60. Dupczs Katalin, Kelemenné Küttel Ilze, Vastagh Gabor, Zábrák Dénesné. Polietilénlikol-tartalmu gyógyszerkek kémiai vizsgálata. I. Szorboxeténsteárártartalmu vizes oldatok. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 3, 118—128 (венг.; рез. нем.).—Исследовалась применимость обычных титриметрич. методов для контроля лекарственных препаратов, содержащих твин 60. Установлено, что для титрования следует применять р-ры  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CeSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  (для определения галлоидов или производных барбитуровой к-ты),  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBr}$  и 0,05  $M$  комплексон III. Разработаны уточненные методич. определения. Резюме авторов

5Л306. Колориметрическое определение органических оснований в виде их йодисмутатов. Анализ таблеток бенактизина (амикон), пемпиндина (синаплег) и гастропина. Floderer István, Horvath Valéria. Organikus bázisok kolorimetrias mérése jodobizmutátjuk alapján. Benactyzin (Amikon), Pempidin (Synapleg) és Gastropin meghatározás tablettákban. «Acta pharmac. hung.», 1960, 30, № 3, 110—117 (венг.; рез. нем.).—Разработан способ определения малых кол-в активного ингредиента в таблетке (1—10 мг на 1 таблетку). Осадок, полученный после прибавления реактива Драгендорфа, растворяют в ацетоне и р-р анализируют в фотометре Пульфриха (при 470 или 500 мμ). Значения экстинкций в определенных границах конц-ии для всех 3 в-в подчиняются закону Ламберта—Бера. Средняя ошибка метода 3—4%. Из резюме авторов

5Л307. Определение содержания этилендиамина и N-монобензилэтилендиамина в их смесях. Yano Tsunehiko, Shimizu Kunimitsu. «Якугаку кэнкю, Yakugaku kenkyu, Japan. J. Pharmacy and Chem.», 1959, 31, № 9, 542—546 (японск.).—Разработаны методы определения содержания этилендиамина и N-монобензилэтилендиамина в их смесях: спектрофотометрич. метод, основанный на определении величины поглощения света при 251,5 и 257 мμ, и метод потенциометрич. титро-

вания с прибавлением  $\text{CS}_2$  и без него в присутствии пиридина. С. Петрова

5Л308. Определение пирамидона в смеси с другими медикаментами. Cruciani Pietro. Determinazione dell'aminopirina in miscele di farmaci. «Corriere farm.», 1960, 15, № 3, 89—92 (итал.).—Пирамидон (I) экстрагируют из смеси  $\text{CHCl}_3$ , экстракт обрабатывают разб. неорганич. к-той, кислый р-р подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$  и снова экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ . После отгонки р-рителя остаток перекристаллизуют и анализируют обычными методами (весовым, объемным, окислением или колориметрически). Описаны методы экстракции I из различных смесей, а также методы анализа выделенного I. Оптимальные результаты получены окислением 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  в слабощел. среде. Избыток  $\text{KMnO}_4$  определяют йодометрически. Метод позволяет определять I в смеси с антипирином, фенацетином, ацетанилидом, адалином, вероналом, люминалом, кофеином, аспирином, лимонной и фенилглиноликарбонной к-тами. Библ. 10 назв.

А. Гинзбург

5Л309. О методах определения крахмала в пищевых материалах. Simková Anna, Haller Alexander. Einige Methoden zur Stärkebestimmung in Verbandstoffen. «Pharmaz Zentralhalle», 1960, 99, № 3, 113—115 (нем.).

5Л310. Машина для разведения пастообразных осадков при производстве гаммаглобулина. Подольский М. В. «Тр. Моск. н.-и. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены», 1960, вып. 7, 172—178.—Подробное описание (с приведением чертежей и фотографии) конструкции и принципа действия указанной машины.

А. В.

5Л311. Получение 2-бром-3-хлор-Δ<sup>1</sup>-1,1,3,3-тетрафторпирена. Ilgenfritz Edgar M. 2-Bromo-3-chloro-1,1,3,3-tetrafluoropropene-1. [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2904602, 15.09.59.—2-Бром-3-хлор-Δ<sup>1</sup>-1,1,3,3-тетрафторпирен (I), обладающий бактериостатич., бактерицидным и противогрибковым действием, получают дегидрированием 1,2-дибром-3-хлор-1,1,3,3-тетрафторпропана (II). К 226 ч. II медленно прибавляют при перемешивании избыток (10 мол.%) 20%-вого р-ра КОН, кипятят 4,5 часа, охлаждают органич. слой, отделяют, промывают водой, сушат  $\text{CaSO}_4$ , перегоняют и получают I, т. кип. 63,5°/742 мм  $d_4^{25}$  1,866,  $n_D^{25}$  1,3750.

И. Алферова

5Л312. Метилениклопропанметанол. Carbon John A., Martin William B., Swett Leo E. Methylenecyclopropanemethanol. [Abbott Labs, Inc.] Пат. США 2921966, 19.01.60.—Соединение ф-лы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  (I), применяемое как полупродукт синтеза гипогликемич. препаратов для перорального применения, получают действием  $\text{LiAlH}_4$  на низший алкильный эфир 2-галлоид-2-метилциклопропанкарбонной к-ты, полученный р-цией невосщ. галлоидного алкила с низшим алкилдиазоэфиром. К р-ру 4,56 г  $\text{LiAlH}_4$  в 200 мл сухого эфира прибавляют медленно р-р 18,7 г этилового эфира метилениклопропанкарбонной к-ты, кипятят 1 час, охлаждают льдом, прибавляют 4,6 мл воды, 4,6 мл 15%-ного  $\text{NaOH}$  и 13,8 мл воды, фильтруют, фильтрат сушат  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , фракционируют и получают 9,4 г (75%), I, т. кип. 133—139°,  $n_D^{25}$  1,4644.

И. Филипп

5Л313. Способ получения водорастворимых, терапевтически активных солей трео-1-н-нитрофенил-О-азидоацетил-2-аминопропандиола. Meiser Werner. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, therapeutisch wirksamen threo-1-p-Nitrophenyl-O-azidoacetyl-2-aminopropandiolsalzen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 1062706, 14.01.60.—Соли соединения общей ф-лы  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OR})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OR}$  (R — азидоацетил, ацил или H) получают р-цией 1-н-нитрофенил-2-азидоацетиламино-3-ацилоксипропанола-1, или DL-трео-1-фенил-2-азидоацетиламино-3-ацетоксипропанола-1 (I)

искусствен  
С. Петрова  
с другими  
минаzione  
ггеге fа-  
мидон (I)  
бывают  
лачивают  
отгонки  
анализа  
м, окисле  
оды эста  
ды анали  
получены  
Избавот  
позволяет  
ацетином,  
алом, ко  
инкарбо  
Гинзбург  
в переве  
ler Ale  
nung in  
99, № 3.

образных  
Годоль  
т, микро  
Подробное  
ографии)  
машин.

А. В.  
3,3-тетра  
но-3-сilo-  
chloride Co.  
Δ-1,4,1,3-  
тич., бак  
получают  
етрафтор-  
яют при  
ного р-ра  
слои, от-  
гоняют и  
1,3750.  
Алферова  
Carbon  
Leo E.  
Inc.]. Пат.  
CH<sub>2</sub>=

упродук  
рального  
низший  
танкарбо  
рбовной  
у 4,56 г  
тенно р-р  
бавляют  
мл воды.  
ируют и  
D 1,4644.

Фияляд  
с, тера-  
л-О-азе-  
Ernest  
herapen-  
acetyl-2-  
с А. Г.  
и общей  
азидоаце  
фенил-2-  
DL-трео  
ла-1 (I)

с к-тами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) или хлорангидридами к-т (SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>) в инертных р-рителях с последующим вытравливанием продуктов р-ции, также р-цией солей *трео*-1-*н*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 с азидоацетилалогенидом в кислой среде, либо разложением оксазолинов соответствующего строения, а также *трео*-1-*н*-нитрофенил-*N*-азидоацетиламинопропандиола-1,3 неорганич. к-тами в р-рителях. 25 г D-(+)-*трео*-1-*н*-нитрофенил-2-азидоацетиламино-3-ацетоксипропанола-1 (II) растворяют в 60 мл безводн. диоксана и при охлаждении смешивают с 25 мл ~18%-ного р-ра HCl (газа) в диоксане. Смесь выдерживают при охлаждении 48 час., разбавляют абс. эфиром и отсасывают хлоридат (XГ) D-(+)-*трео*-1-*н*-нитрофенил-1-азидоацетокси-3-ацетокси-2-аминопропана (III, XГ), т. разл. 153° (из смеси CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + CH<sub>3</sub>OH). Аналогично получают (приведены в-во и т. разл. в °C XГ): DL-*трео*-1-*н*-нитрофенил-1-азидоацетокси-3-ацетокси-2-аминопропан, 147; D-*трео*-1-*н*-нитрофенил-1-азидоацетокси-3-бензоилокси-2-аминопропан, 156; DL-*трео*-1-фенилазидоацетокси-2-аминопропанол, 169 DL-*трео*-1-фенил-1-азидоацетокси-3-ацетокси-2-аминопропан (IV, XГ), 153. 10 г D-*трео*-2-азидометил-4-нитрофенилметилглюкоза-2-олина растворяют в 100 мл абс. спирта, смешивают с 5,2 мл конц. HCl (0° 30 мин.) и получают XГ D-(+)-*трео*-1-*н*-нитрофенил-3-азидоацетокси-2-аминопропанола-1, т. разл. 174°. Аналогично получен XГ D-(+)-*трео*-1-*н*-нитрофенил-1-азидоацетокси-2-аминопропанола-1, т. разл. 174°. 1 г IV вносят в 10 мл HNO<sub>3</sub> свободной от HNO<sub>2</sub> при -10° (-5—10°, 0,5 часа, перемешивание), выливают смесь в 30 мл ледяной воды, подщелачивают конц. NaOH до pH 10, разбавляют равным объемом ацетона (0°, 2 часа, перемешивание), нейтрализуют разб. HCl, выпаривают р-р досуха в вакууме, остаток кипятят с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> и получают DL-*трео*-1-*н*-нитрофенил-2-азидоацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 123°. 10 г III растворяют в 80 мл теплой воды, подщелачивают р-ром соды до pH 8 и получают II, т. пл. 148—149° (из этиленхлорида).

Р. Смирнов

5Л314. Способ получения диамина. Shabica Anthony Charles. Process for the preparation of a diamine. [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2908714, 13.10.59.—N,N-Диметилэтилендиамин (I), применяемый в качестве исходного продукта синтеза спазмолитич., антигистаминных и антималярийных средств, получают р-цией соли β-галогидтиламина с водн. р-ром диметиламина (II) в присутствии NaOH при 0—50° (20—40°). 40%-ный водн. р-р II (из 360 г II) перемешивают (охлаждение) при 20°, добавляют при указанной т-ре в течение 30 мин. и перемешивания 232 г хлоридата β-хлорэтиламина, нагревают до 37°, охлаждают до 31°, медленно нагревают до 38°, охлаждают до 30°, нагревают 3 часа при 62—65°, охлаждают до 20—30°, прибавляют 430 г NaOH в течение 30 мин., перемешивают еще 30 мин. и выдерживают ~16 час. при ~20°. Верхний слой отделяют и соединяют с ~10—15% продукта, полученного после фильтрования эмульсии через песчаный фильтр и вискозу. Смесь высушивают, добавляя 85 г NaOH в течение нескольких часов при ~20°. Органич. слой отделяют, сушат, перегоняют и получают 131,3 г I, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4300.

Ю. Зеликсон

5Л315. Получение эфиров ненасыщенных дикетокрбонных кислот. Ernest Ivan, Linhartová Zdenka. Zprůsob přípravy esterů nenasyčených diketokrbonových kyselin. Чехосл. пат. 88300, 15.01.59.—Патентуется способ получения соединений общей ф-лы RCOOH=CHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR' (I) (R и R'—алкил или арил), обладающих бактериостатич. и противогрибковым действием. N<sub>2</sub>CHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, полученный из 7,5 г метилового эфира хлорангидрида янтарной к-ты, кипятят 15 мин. при перемешивании с 4 г диазоацетона и 3 г тонкоизмельченного SiO<sub>2</sub> в 1000 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, катализатор отделяют, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> отгоняют, остаток фильтру-

ют, перегоняют и получают 1 г диацетилаэтилена, т. кип. 80—85°/14 мм и 2 г I (R=R'=CH<sub>3</sub>, n=2), т. кип. 119—120°/2 мм. Аналогично получают I (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>, n=2), т. кип. 125—130°/2 мм, т. пл. 47—48° (из петр. эф.) и I (R=R'=CH<sub>3</sub>, n=4), т. кип. 130—135°/2 мм, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Т. Зварова

5Л316. Эфиры карбаминной кислоты. Pribyl Edward J., Lott William A. Carbamic acid esters. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2848459, 19.08.58.—Расслабляющие мышцы соединения общей ф-лы (R)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>(5n-1)</sub>CH(OR')CCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCONH<sub>2</sub> (I) (R—нижний алкил, галогид, трифторметил, низшая алкоксигруппа или H, R'—CONH<sub>2</sub> или H) получены хлорированием алкильного эфира R-замещенной бензоилуксусной к-ты, восстановлением выделенного дихлорпропановодного и последующим действием на образовавшийся 2,2-дихлор-1-арилпропандиол-1,3 фосгена и жидкого NH<sub>3</sub>. К 96 г этилового эфира бензоилуксусной к-ты прибавляют по каплям при перемешивании 135 г SOCl<sub>2</sub> при 25—30°, перемешивают при ~20° еще 1 час, нагревают 3 часа при 80—90°, оставляют на ~16 час., выливают в 300 мл эфира, эфирный р-р отделяют, промывают водой (4 × 100 мл), 2%-ным насыщ. р-ром NaHCO<sub>3</sub> и водой (2 × 100 мл), сушат, упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают 144 г этилового эфира бензоилдихлоруксусной к-ты (II), т. кип. 109—112°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> 1,5338. Р-р 104,5 г II в 600 мл безводн. эфира прибавляют по каплям при перемешивании к кипящему р-ру 48,5 г LiAlH<sub>4</sub> в 1,5 л эфира, перемешивают 2 часа, охлаждают на льду, прибавляют 100 мл влажного эфира, 150 мл воды, а затем за 2 часа 1,5 л холодного р-ра 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфирный р-р отделяют, промывают насыщ. р-ром NaCl (3 × 200 мл), водой (2 × 200 мл), сушат MgSO<sub>4</sub>, упаривают, остаток кристаллизуют из 300 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и получают 53 г 2,2-дихлор-1-фенилпропандиола-1,3 (III), т. пл. 107—108°. К холодному р-ру 44 г III и 76 г антипирина в 300 мл CHCl<sub>3</sub> прибавляют при перемешивании холодный р-р 20 г фосгена в 200 мл толуола, оставляют на ~16 час., осадок отделяют, промывают 600 мл воды, кристаллизуют из смеси ацетон-вода и получают 27 г циклокарбоната III (IV), т. пл. 163—164. Смесь 27 г IV с 60 мл жидкого NH<sub>3</sub> охлаждают 6 час., упаривают, остаток кристаллизуют из 50%-ного спирта и получают 18 г I (R=R'=H) (Ia), т. пл. 121—123°. В сходных условиях (с избытком фосгена) получен I (R=H, R=CONH<sub>2</sub>), т. пл. 136—138°. Аналогично Ia получены другие I (константы не приведены). Л. Стекольников

5Л317. Способ получения растворимых в воде производных 2-метил-2-н-пропилпропандиол-1,3-дикарбамата. Такада Масао, Кага Синъитиро [Дайити сайкю кабусики кайся]. Японск. пат. 162, 14.01.60.—Растворимые в воде производные 2-метил-2-н-пропилпропандиол-1,3-дикарбамата ф-лы CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>OCONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (I) получают р-цией I с 1 или 2 молями оксиметансульфоната Na с образованием соответствующих моно- или ди-ω-метансульфонатов Na, т. пл. (с разложением) 226—227° или 242—243°, соответственно. Аналогично I, его растворимые в воде производные пригодны в качестве седативных лекарственных средств, с избирательным действием на центральную нервную систему и зрительные нервы. 3,27 г I, т. пл. 105—106°, нагревают на масляной бане до расплавления, прибавляют 4,54 г оксиметансульфоната Na, перемешивают при 180—185° с удалением образовавшейся воды; сиропообразная масса в течение 10—15 мин. затвердевает, ее обрабатывают ~10-кратным кол-вом воды, прибавляют активированный уголь, фильтруют, упаривают фильтрат в вакууме, разбавляют спиртом, осадок (5,8 г) отфильтровывают и кристаллизуют из 75%-ного CH<sub>3</sub>OH, получают 4,6 г ди-ω-метансульфоната Na I, выход 68,1%. С. Петрова

5Л318. Получение производных сульфонилмочевин. Aumüller Walter, Herr Heinz. Verfahren



zur Herstellung von Sulfonylharnstoff. [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1066575, 31.03.60.—Соединения общей ф-лы  $\text{RSO}_2\text{NHCONHR}'$  (I) (R — моно- или полизамещ. фенил, нафтил, дифенил, алифатич., циклоалифатич. или смешанный циклоалифатич.-алифатич. радикал, содержащий  $\leq 12$  атомов C, R' — насыщ. или ненасыщ. алкил, циклоалкил, циклоалкилалкил, фенилалкил или фенил) обладающие антидиабетич. действием и применимые перорально, получают р-цией щел. солей хлорамидов сульфокислот с формамидом ф-лы  $\text{HCONHR}'$  (II). 144 г тригидрата натрийхлорида 4-метилбензолсульфокислоты, 50,5 г II (R' = *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и 71 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 2H<sub>2</sub>O нагревают 1 час на паровой бане, продукт растворяют в 750 мл теплой воды, добавляют каплю р-ра Na-сульфоксилата CH<sub>2</sub>O, охлаждают, фильтруют, фильтрат подкисляют разб. HCl, кристаллы отделяют, обрабатывают 1%-ным NH<sub>4</sub>OH, фильтруют, фильтрат подкисляют CH<sub>3</sub>COOH, осадок перекристаллизовывают из 450 мл CH<sub>3</sub>OH и получают 76 г (56%) I (R = 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) т. пл. 169—171. Аналогично получают I (приведены R, R', выход в % и т. пл. в °C): 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 53, 125—127; 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, циклогексил, 21, 170—172; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 50, 131—133; 2-CH<sub>3</sub>, 6-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, аллил, —, 192—194; 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, —, 195—196; циклогексил, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 40, 128—130. Ю. Белый

5Л319. Эфиры янтарной кислоты. Shapiro S. L., Freedman Louis, Soloway Harold. Succinate esters. [U. S. Vitamin & Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2909531, 20.10.59.—Патентуется способ получения ди-[2-(1-пирролидино)-1-фенил]-этилового эфира янтарной к-ты (I эфир), и его солей с органич. и неорганич. к-тами, обладающих местноанестезирующим действием и применимых в виде р-ров, таблеток и масел. 4,7 г сукцинилхлорида растворяют при кипячении в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, добавляют при перемешивании в течение 30 мин. р-р 11,5 г 2-пирролидино-1-фенилэтанола в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 2 часа, охлаждают, бензольный р-р отделяют, остаток обрабатывают несколько раз сухим эфиром, экстракт фильтруют и получают 16 г дихлоргидрата I, т. пл. 201—202°, дибромметилат, т. пл. 123—126°.

Ю. Зеликсон  
5Л320. Способ получения  $\omega$ -меркаптоалканкарбоновых кислот и их эфиров. Brockman John A., Jr., Fabio Paul F. Method of preparing omega mercapto alkanolic acids and esters. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2877243, 10.03.59.—Соединения общей ф-лы R'OOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CHROH·CH<sub>2</sub>SH (I) (R = алкил, R' = H или алкил, *n* = 2—6), обладающие противотрибковым и бактерицидным действием, получают нагреванием соответствующих эфиров в присутствии H<sub>2</sub>, S и COS<sub>2</sub> в р-рителе с последующим щел. гидролизом полученного продукта. 5,37 моля 6-оксогексанкарбоновой к-ты (II к-т) растворяют в 2,2 л абс. CH<sub>3</sub>OH, содержащих 22 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, кипятят 40 час, переносят в 3 л воды, содержащей 900 г NaCl, добавляют 500 мл эфира, водн. слой экстрагируют эфиром (2 × 1 л), экстракты промывают р-ром KHCO<sub>3</sub>, насыщ. р-ром Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Р-ритель отгоняют, остаток перегоняют и получают 673 г (79,1%) метилового эфира II (III), т. кип. 120°/14,2 мм,  $n_D^{20}$  1,4312,  $d_4^{20}$  1,006. 634 г III, 306 г циануксусной к-ты, 41,5 г CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и 300 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> кипятят 24 часа. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> отгоняют, нагревая при 150—175° до удаления CO<sub>2</sub>, охлаждают, остаток смешивают с 600—700 мл эфира, промывают р-ром KHCO<sub>3</sub> и насыщ. р-ром Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир отгоняют, остаток перегоняют и получают 478,4 г (73,3%) метилового эфира 7-циан-6-метил- $\Delta^6$ -гексенкарбоновой к-ты (IV), т. кип. 152,5—155,5°/9,9—10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4603—1,4612, 181,2 г IV и 160 мл спирта взбалтывают 48 час в атмосфере H<sub>2</sub> с 5 г 10%-ного Pd/C, катализатор отделяют, р-ритель отгоняют, остаток смешивают с равным объемом эфира, промывают 1 н. HCl, перемешивают в течение 10 мин. с 200 мл воды, содержа-

щими 7,9 г KMnO<sub>4</sub>, обрабатывают NaHSO<sub>3</sub>, эфирный слой отделяют, промывают разб. FeSO<sub>4</sub>, водой, насыщ. р-ром Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир отгоняют, остаток перегоняют и получают 159,9 г (87,2%) метилового эфира 7-циан-6-метилгексенкарбоновой к-ты (V), т. кип. 150—154°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4410—1,4426. К 360 мл воды, содержащим 96 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, добавляют 25,6 г S и прибавляют к р-ру 95,2 г CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, в 200 мл воды, перемешивают 3 мин., фильтруют, осадок промывают 1 л воды, добавляют лед. CH<sub>3</sub>COOH (3 × 250 мл), 47,4 г S и 135 мл V гидрируют в 280 мл CH<sub>3</sub>COOH при 70—105 ат, и ~140°, затем т-ру повышают до 200° и гидрирование продолжают 8 час., затем катализатор отделяют, промывают CH<sub>3</sub>OH, фильтрат перегоняют, к остатку прибавляют 540 мл CH<sub>3</sub>OH, содержащего 25 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нагревают 45 час. на паровой бане, переносят в ~1,8 кг льда и воды, добавляют 400 мл эфира, водн. слой экстрагируют 125 мл эфира, экстракты промывают р-ром K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой, высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир отгоняют, остаток перегоняют и получают I (R = R' = CH<sub>3</sub>, *n* = 4), т. кип. 155°,  $n_D^{20}$  1,4663,  $d_4^{20}$  0,976. В близких условиях получены I (приведены R, R', *n*, т. кип. в °C/мм,  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ ): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, 4, 148/10, 1,4697, 0,975; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, 4, 160/10,5, 1,4678, 0,966; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>, 4, 163/7,7, 1,4690, 0,958; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>, 4, 170—171/16, 1,4673, 0,959; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, 3, 147/15,5, 1,4699, 0,992; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, 2, 138—141/22, 1,4551—1,4614, —; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, 4, 116,5/0,13—0,16, 1,4802, 1,016; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, 4, 125—128/0,11—0,18, 1,4313, 1,013; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, H, 4, 140/0,08, 1,4809, 0,995; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, 4, 141/0,06—0,3, 1,4810, 0,988; *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H, 4, 173—174/1, 1,4810, 0,987; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, 3, 148/0,9, 1,4842, 1,031; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, 2, 106—107/0,05, 1,4839, 1,044.

Л. Стекольников  
5Л321. Способ расщепления рацемической глутаминовой кислоты на оптические антиподы. Hajós Andor. Eljárás racem glutaminsav optikai izomerjeire való bontására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145734, 15.12.59.—Действием D (—)- или L (—)-трое-1-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (I) на рацемич. глутаминовую к-ту (II), с последующей дробной кристаллизацией из водн. спирта получают соответствующие оптич. антиподы. К р-ру 4,41 г рацемич. II и 6,36 г L (+)-I в 12,7 мл горячей воды прибавляют 42 мл 96%-ного спирта; выдвигавшиеся при 15—16°, кристаллы (5,2 г) соли L (+)-I с L (+)-II, растворяют в воде и действием HCl (к-ты) получают L (+)-II, т. пл. 190°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 30° (с 7; 2 н. HCl); таким же образом из маточного р-ра выделяют второй диастереоизомер. С. Розенфельд

5Л322. Комплексы моно-γ-эфиров глутаминовой кислоты. Chang Robert W. H., Barker Norval G. Complexes of gamma glutamyl mono-esters. [General Mills, Inc.]. Пат. США 2915540, 1.12.59.—Патентуются комплексы, образуемые бензиловым и низшими алкиловыми γ-эфирами глутаминовой к-ты (I к-та) с Cu, Ni, Co, Ca, Mg, Fe, Cr, Zn, Al или Hg, являющиеся промежуточными соединениями при получении глутамина (II), γ-тиазида I (III) и γ-глутамилгидроксисоемной к-ты. В 3 л абс. CH<sub>3</sub>OH пропускают 252 г сухого HCl (газ), прибавляют 900 г I, размешивают 4,5 часа при 45—50°, оставляют на ночь при ~20°, нейтрализуют NH<sub>4</sub>OH до pH 7, охлаждают водопроводной водой, фильтруют (осадок A), р-р упаривают в вакууме до выпадения NH<sub>4</sub>Cl, фильтруют, р-р объединяют с осадком A, растворяют в воде, прибавляют водн. суспензию Ca(OH)<sub>2</sub> (приготовленную нейтр-цией 512 г CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O р-ром NaOH), обрабатывают NH<sub>4</sub>OH до pH 7, охлаждают водопроводной водой, фильтруют, осадок промывают водой и высушивают 7 час. в вакууме при 80°; получают медный комплекс γ-метилового эфира I (IV, V эфир), выход 1020 г. Аналогично из 14,7 г I в 50 мл абс. спирта, содержащего 4,5 г газообразного HCl, получают 12 г медного комплекса γ-этилового эфира I (VI). К р-ру 2 г V в воде прибавляют при размешивании 1,6 г NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; получают р-р никелевого

комплес  
оставля  
ну, нап  
(в амф  
хроми  
месью л  
ше ком  
ствую  
ного NI  
2 часа  
жидким  
сущест  
COONH  
бромид  
400 в ф  
ме); 3)  
кол-ва  
ряют в  
указан  
с дауе  
в 30 м  
мешив  
через  
бавляю  
ют 30  
абс. CH

5Л32  
рина с  
Иос и  
гидрат  
рина л  
рекри  
ли 1-э  
лучен  
  
5Л32  
и ее  
слю,  
буски  
новую  
ствен  
ее сос  
200 м  
тилов  
—57°  
ке 6  
винов  
выдел  
+8°  
де); д  
+44,7  
агети  
воде),  
вают  
логич  
агети  
—19,2  
5Л32  
Berg  
deriv  
США  
(I пи  
ларте  
чают  
(III)  
кого  
реме  
ют пр  
сталл  
ют п  
ново  
суша  
30 х

эфирный, насыщ., оставляют, к-ты мети- 0-1,4426. добавля- 6Н<sub>2</sub>O, в т. осадок СН<sub>3</sub>COON в 280 мл ур поны- час., за- и, фильт- СН<sub>3</sub>ОН, 5 час. на- 125 мл водой, вы- регоняют 55°, п<sup>20</sup>D 1 (при- 2Н<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>, 1,4678, 2Н<sub>2</sub>, 4, 1,4699, —; СН<sub>3</sub>, 125-128/ 3, 1,4809, —; СН<sub>3</sub>, Н, 1,4842. альняков й глута- Најоs метјејге [J. Вент. —)трео- та раце- дробной ответст- ии. П и от 42 мл кристал- в воде п. 190°. точного ефельд мпновой Norgal [General нтуются и алки- а) с су- ющиеся и глут- гидрокса- е сухого 4,5 часа ейтраш- й водой, ууме до с осад- суспен- е СuCl<sub>2</sub> рН 7, осадок уме при эфэра I 7, е I в разного эфи- разме- селового

комплекса V (VII). Смесь 1 г IV и 3 мл конц. NH<sub>4</sub>OH оставляют на ночь при ~20°, пропускают через колонку, наполненную понообменной смолой дауэкс-50, X-8 (в аммонийной форме) и вымывают водой; по данным хроматографии на бумаге элюат содержит II с примесью небольшого кол-ва I. Аммонолиз указанных выше комплексов, приводящий к образованию II, осуществляют таким следующим образом: 1) смесь IV и жидкого NH<sub>3</sub> оставляют на ночь при ~20° или нагревают 2 часа при 32° и давления ~9 ат; 2) IV обрабатывают жидким NH<sub>3</sub> при -40° и атмосферном давлении в присутствии катализатора (NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, хлоридат триметиламина, бромид тетраметиламмония, формамид, амберлит IRA-400) в форме хлорида или дауэкс-50 в аммонийной форме); 3) смесь 1 г VI, 20 г жидкого NH<sub>3</sub> и небольшого кол-ва NH<sub>4</sub>Cl оставляют на 1,5 часа при ~20°, растворяют в воде и обрабатывают на колонне дауэкс-50, как указано выше; 4) р-р VII пропускают через колонку с дауэкс-50 в аммонийной форме. К суспензии 5 г IV в 30 мл воды прибавляют 5 мл гидразингидрата, размешивают 1 час при 50°, фильтруют, р-р пропускают через колонку с дауэкс-50 в аммонийной форме, разбавляют изопропанолом до появления мути, охлаждают 30 мин. при 5°, фильтруют и осадок промывают абс. СН<sub>3</sub>ОН; получают III, выход 67%, т. пл. 165-168°.

А. Травин

5Л323. Получение соли эфедрина или метилэфедрина с сахарином. Такаясу Масасаки. Такаясу Иосико. Японск. пат. 3300, 1.06.57.—Смесь 0,5 г хлоргидрата l-эфедрина в 1,5 мл С<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 0,5 г Na-соли сахараина кипятят 30 мин., продукт отфильтровывают, перекристаллизовывают из ацетона и получают 0,1 г соли l-эфедрина с сахарином, т. пл. 80°. Аналогично получают соль d,l-метилэфедрина с сахарином, т. пл. 124°.

Э. Т.

5Л324. Способ получения α-аллокаиновой кислоты и ее производных. Татюка Мацуо, Уэно Йосико, Танака Куниёси. [Такэда якухин когэ кабушки кайся]. Японск. пат. 1976, 9.04.59.—α-Аллокаиновую к-ту (I) и ее производные получают пространственной изомеризацией β-аллокаиновой к-ты (II) или ее соответствующих производных при нагревании. 200 мг II [т. пл. 240° (разл.), [α]<sup>20</sup>D -20° (в воде); диметилловый эфир N-ацетил-II, т. кип. 170°/0,1 мм, [α]<sup>20</sup>D -57° (в сп.)] в 20 мл воды нагревают в запаянной трубке 6 час. при ~200°, охлаждают, обезвечивают активированным углем, упаривают в вакууме до ~0,5 мл, выделяют 100 мг I, т. пл. 237° (разл., из воды), [α]<sup>20</sup>D +8° (в воде) [N-ацетил-I, т. пл. 184°, [α]<sup>20</sup>D -41,8° (в воде); диметилловый эфир N-ацетил-I, т. пл. 65-68°, [α]<sup>18</sup>D +44,7° (в сп.)]. 0,5 г β-(2-карбокси-3-карбоксиметил-4-ацетилпириролидина) [т. пл. 213° (разл.), [α]<sup>20</sup>D -24° (в воде), получен озонированием II] в 20 мл воды нагревают в запаянной трубке 8 час. при 160-180° и аналогично выделяют α-(2-карбокси-3-карбоксиметил-4-ацетилпириролин), т. пл. 205° (разл., из воды), [α]<sup>20</sup>D -19,2° (в воде).

С. Петрова

5Л325. Сульфаты циклоамилозы и их производные. Berger Leo, Lee John. Cycloamylose sulfates and derivatives thereof. [Hoffmann — La Roche Inc]. Пат. США 2923704, 2.02.60.—Сульфаты циклогексаамилозы (I циклогексаамилоза) и циклогептаамилозы (II циклогептаамилоза) и их соли, применяемые при лечении артериосклероза периферально или парентерально, получают сульфированием I и II хлорсульфоновой к-той (III) в пиридине. 43 мл III прибавляют к 260 мл сухого пиридина при т-ре от 0 до -5° и постоянном перемешивании, нагревают до 70-75°, быстро прибавляют при перемешивании 11,6 г тонкоизмельченной кристаллич. II, перемешивают 6 час. при 80-85° и вливают при перемешивании в 6 л СН<sub>3</sub>ОН. Осадок пиридиновой соли сульфата II отделив, промывают СН<sub>3</sub>ОН, сушат, растворяют в 76 мл воды, прибавляют 50 мл

30%-ного р-ра СН<sub>3</sub>COONa, водн. р-р прибавляют к 1 л спирта, жидкость отделяют сифоном, осадок промывают небольшим кол-вом спирта и сушат на воздухе. Полученный продукт растворяют в 250 мл воды, прибавляют 25 мл 30%-ного р-ра СН<sub>3</sub>COONa, фильтруют через асбестовый фильтр, фильтрат прибавляют к 1200 мл спирта, осадок отделяют, промывают спиртом, сушат на воздухе и получают соль сульфата II, [α]<sup>20</sup>D 83,6 ± ± 2° (с 1,87; 0,5 н. NaCl).

И. Филянд

5Л326. Получение d-рибонолактона. Peřina Zdeněk, Vokáč Zdeněk. Způsob výroby D-ribonolaktanu. Чехосл. пат. 91755, 15.09.59.—К р-ру 411 г d-рибоната Са в 1590 мл воды прибавляется 140 г щавелевой к-ты в 500 мл воды, фильтруют, фильтрат пропускают через катионит (типа сульфостирола). Полученный р-р, содержащий рибоновую к-ту и d-рибонолактон упаривают в вакууме до сиропообразной консистенции и нагревают 1 час в вакууме при 80° до полной лактонизации.

Т. Зварова

5Л327. Выделение d-рибоновой кислоты из отходов производства 3,4-диметилфенилрибамина. Peřina Zdeněk, Vokáč Zdeněk. Způsob regenerace kyseliny D-ribonové z odpadu při výrobě 3,4-dimethylfenylribaminu. Чехосл. пат. 91756, 15.09.59.—60 л маточного р-ра после второй кристаллизации 3,4-диметилфенилрибамин пропущают через колонку с катионитом или перемешивают 1 час с 4 кг катионита. Р-р вместе с промывной водой (30 л) нагревают до 80° и нейтрализуют 2 кг СаСО<sub>3</sub> (или эквивалентным кол-вом ВаСО<sub>3</sub> или СdСО<sub>3</sub>), подщелачивают до pH 7,5-8, обрабатывают 0,3 кг активированного угля и концентрируют до сиропообразной консистенции. Остаток сливают постепенно при интенсивном перемешивании в 40 л кипящего СН<sub>3</sub>ОН. Из выпавшего d-рибоната получают 1,25 кг d-рибоновой к-ты. d-рибонат Сd выкристаллизовывается сразу при охлаждении сиропа до 0°.

Т. Зварова

5Л328. Усовершенствованный способ получения хлорированных фенолов. Watson Gordon, Gladstone George William. Improvements in and relating to chlorinated phenols. [Cocker Chemical Co. Ltd]. Англ. пат. 839972, 29.06.60.—Производные 3-изопропилфенола (I 3-изопропилфенол), содержащие 2-3 атома хлора в ядре, характерные высокой антисептич. и бактерицидной активностью, отсутствием фенольного запаха, отсутствием корродирующего действия на кожные покровы и практически нетоксичные, получают введением газообразного Cl<sub>2</sub> в расплавленный I или р-шей I с SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в инертном р-рителе. 136 г I обрабатывают при 40° Cl<sub>2</sub> (4,5 часа по 5 л/час), продувают воздух, продукт фракционируют в вакууме и получают 15,1 г 4-хлор-I, т. кип. 106°/5 мм. 142 г SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> медленно вводят в течение 4-6 час. при 30-35° и энергично перемешивании в 136 г I, нагревают на водяной бане при 100° до удаления SO<sub>2</sub> и HCl, остаток фракционируют в вакууме, фракцию с т. кип. 110-111°/5 мм перекристаллизовывают из п-тр. эфира и получают 4-хлор-I, т. пл. 36-37°.

Ю. Белый

5Л329. Дихлорметилаллилфенолы. Kunderig Donald G., Pledger Huey, Jr. Dichloromethylallylphenols. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2837576, 3.06.58.—Обладающие бактерицидным и инсектофунгицидным действием соединения общей ф-лы [Cl<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-n(OH)XY (X и Y = Cl, Br, алкил с 1-4 атомами С или H, n = 1-2) получены р-шей С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(OH)XY с 1,1,3-трихлор-2-метилпропаном-1 (I) или 3,3,3-трихлор-2-метилпропаном-1. К 24,4 г расплавленного фенола постепенно прибавляют при перемешивании 10 г безводн. AlCl<sub>3</sub>, затем с т-ре при 55-60° 40 г II, выдерживают при этой т-ре 15 мин., охлаждают, вливают в смесь льда с конц. HCl, извлекают эфиром (водн. слой извлекают повторно), экстракт упаривают, остаток фракционируют в вакууме и получают 2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, т. кип. 120-122°/5

1/1—1,2 мм,  $n_D^{20}$  1,569 и 4-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, т. пл. 95—96° (из петр. эф.). В сходных условиях получены (приведены в-во, т. кип. в °С/мм и  $n_D^{20}$ ) 4-хлор-2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, 118—120/0,1, 1,579; 4-хлор-2,6-ди-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, 163,5—172, 0,15 мм, 1,585; 4-этил-2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, т. пл. 52,5—53,7°, 4-изопропил-2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, 123/0,5, 1,549,  $n_D^{20}$  1,151; 4-трет-бутил-2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, 128—130/10,5 мм, 1,542,  $n_D^{20}$  1,146; 4-трет-бутил-2-хлор-6-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-фенол, 112,5—118 10/0,15 мм, 1,548; 2-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-4,6-диметилфенол, 135/0,5 мм, 1,566; 2,5-ди-(3,3-дихлор-2-метилаллил)-4,6-диметилфенол, 194/0,9, 1,578.

Л. Стекольников  
5Л330. Фенилуретаны и их получение. Phényl uréthane et leur préparation. [Recherches et Techniques Appliquées, Soc. An. de Documentation d'Etudes et de Gestion (SADEG)]. Франц. пат. 1176912, 17.04.59.—Патентуются соединения общей ф-лы  $ROOCHNC_6H_4O(CH_2)_nNR^1R^2$  (I), их соли с к-тами, в частности хлоргидраты, и способ получения I р-цией соединений общей ф-лы  $X(CH_2)_nNR^1R^2$  с алкильными или ароматическими эфирами о- или п-оксифенилкарбаминной к-ты (II — фенилкарбаминная к-та) в присутствии в-ва, связывающего выделяющуюся галогенводородную к-ту, в среде р-рителя [R — алкил с 1—6 атомами C или ароматил, в частности бензил;  $NR^1R^2$  — радикал диэтил-, амил-, морфолин-, (R<sup>4</sup>) или пиперидин- (R<sup>5</sup>); X — галоген; n — 2 или 3; группа  $NHCOOR$  находится в орто- или пара-положении]. Р-цию проводят в среде спирта при кипячении в присутствии щел. алкоголята, напр.  $C_2H_5ONa$ , отделяют от галогидного Na, отгоняют спирт, остаток превращают в соли, растворяя в эфире и пропуская, напр. HCl. В частности, патентуются n-амиловый, n-гексильный и бензиловый эфиры о- и п-окси-II и их получение нагреванием n-амилового, n-гексильного или бензилового эфира хлоруглеродной к-ты с о- или п-аминофенолом, предпочтительно в среде безводн. ацетона. Можно также сначала вводить в р-цию о- или п-аминофенолы с галогидными трет-алкиламинами и действовать на полученный продукт алкильным или ароматическим эфиром галогенуглеродной к-ты. I обладают местноанестезирующим действием, причем некоторые из них в 5—10 раз активнее и в 2,5 раза менее токсичны, чем кокаин. Примеры. К р-ру 11,9 г n-гексильного эфира п-окси-II (III) в р-ре 1,15 г Na в 30 мл абс. спирта прибавляют 7,5 г β-диэтиламиноэтилхлорида и кипятят на водяной бане 1 час. По охлаждении фильтруют от NaCl, многократно промывают абс. спиртом, фильтраты выпаривают, остаток растворяют в безводн. эфире, фильтруют, в фильтрат пропускают HCl, осадок фильтруют, промывают эфиром, сушат над  $P_2O_5$  и получают 14,4 г (77,4% теоретич.) хлоргидрата n-гексильного эфира п-диэтиламиноокси-II (IV), т. пл. 145° (из сп.), очень хорошо растворим в воде и горячем спирте, слабо в холодном спирте и нерастворим в эфире. Аналогично из III и β-морфолинилэтилхлорида получают хлоргидрат n-гексильного эфира п-β-морфолинилэтокси-II, выход 75,5%, т. пл. 145° (из абс. сп.), растворимость та же, что IV, из III и γ-морфолинилпропилхлорида получают хлоргидрат n-гексильного эфира п-γ-морфолинилпрокси-II, выход 54%, т. пл. 136° (из безводн. метилэтилкетона), растворим в воде и спирте, нерастворим в эфире. Аналогично получены хлоргидраты I (указаны значения R,  $NR^1R^2$ , n, выход в % теоретич., т. пл. в °С): этил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 68, 151—152; n-пропил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 71, 154—155; n-бутил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 70, 162—163; изобутил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 58, 155; n-амил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 67,5, 146; бензил, n-β-R<sup>3</sup>, 2, 85, 196; бензил, o-β-R<sup>3</sup>, 2, 39, 120; этил, n-β-R<sup>4</sup>, 64, 174; n-бутил, n-β-R<sup>4</sup>, 2, 78, 146; изобутил, n-β-R<sup>4</sup>, 69, 175; n-амил, n-β-R<sup>4</sup>, 2, 85,5, 145; бензил, n-β-R<sup>4</sup>, 2, 63, 190; этил, n-γ-R<sup>4</sup>, 3, 58, 220; n-бутил, n-γ-R<sup>4</sup>, 3, 82, 204; бензил, n-γ-R<sup>4</sup>, 3, —, 222; этил, o-β-R<sup>4</sup>, 2, 98, 222; n-бутил, o-β-R<sup>4</sup>, 2, 94, 158; n-гексил,

o-β-R<sup>4</sup>, 2, 96, 116; бензил, o-β-R<sup>4</sup>, 2, 79, 188; n-бутил, 2, 47, 146—147; n-амил, n-β-R<sup>5</sup>, 2, 47, 144; бензил, n-β-R<sup>5</sup>, 2, 73, 182; этил, o-β-R<sup>5</sup>, 2, 95, 182; n-бутил, o-β-R<sup>5</sup>, 2, 94, 145; бензил, o-β-R<sup>5</sup>, 2, 84,5, 190. 6) Для получения исходного III к р-ру 21,8 г n-аминофенола в 300 мл безводн. ацетона прибавляют 16,5 г n-гексильного эфира хлоруглеродной к-ты, кипятят 1 час, охлаждают, осадок хлоргидрата n-аминофенола промывают безводн. ацетоном, из фильтратов отгоняют ацетон, остаток растворяют с 50 мл 10%-ной HCl, фильтруют, промывают водой и сушат, получая 25 г (97%) III, т. пл. 118° (из сп.), нерастворим в воде, очень хорошо растворим в спирте и ацетоне. Аналогично получены эфиры п-окси-II (указаны выход в % теоретич. и т. пл. в °С): метиловый, —, 118; этиловый 97, 117; n-пропиловый, 84, 104; n-бутиловый, 98, 108; изобутиловый, 84, 119; n-амиловый, 82, 110; бензиловый 84, 160; и эфиры о-окси-II: этиловый 92, 88,5; n-бутиловый, 94, 89; n-гексильный, 89, 57—58; бензиловый 90, 117.

Н. Эвергетова  
5Л331. Органические эфиры, содержащие серу. Esters organiques contenant du soufre. [H. Morgen]. Бельг. пат. 536034, 2.01.59.—Соединения общей ф-лы  $R = C(C_6H_5)_2COOCH_2CH_2-S-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$  (I) [ $R = (CH_2)_n$ , n = 2—5 или  $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ ] и их соли с органич. или неорганич. к-тами, применяющиеся как средства против кашля, получают р-цией 2-(2-диэтиламиноэтил)-этанол (II) с соединениями ф-лы  $R>C(C_6H_5)_2COR'$  (R' = Cl, OH или алкоксигруппа с 1—3 атомами C), 0,5 моль хлорангидрида 4-фенилциклопентанкарбоновой к-ты и 0,5 моль II в 300 мл толуола кипятят 20 час., продукт обрабатывают 5%-ным р-ром  $Na_2CO_3$ , промывают, сушат, перегоняют в вакууме и получают I [ $R = (CH_2)_4$ ], выход 50%, т. кип. 190—198°/0,05 мм, пикрат, т. пл. 98°. Аналогично получают I (приведены R и т. кип. в °С/мм)  $(CH_2)_2$  150—155°/0,01  $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ , 185—190/0,005;  $(CH_2)_5$ , 100—105°/0,1.

Якушкин  
5Л332. Бис- (трициклогексилфосфонилгалогениды). Dornfeld Clinton A. Bis(tricyclohexylphosphonium halides). [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2884481, 28.04.59.—Соединения общей ф-лы  $(C_6H_{11})_3P^+- (CH_2)_m(C_6H_4)_m(CH_2)_nP^+(C_6H_{11})_3X^-$  (I) (X — галоген, 4 < n < 11, m = 0 или 1), являющиеся антихолинергич. средствами и применяющиеся перорально в таблетках и капсулах или парентерально, получают р-цией трициклогексилфосфина (II) с соответствующим галогидным алкиленом или ксилленом в инертном органич. р-рителе при 90—150° с последующим нагреванием полученного продукта с  $AgCl$  в водн. среде. К суспензии 138 (в виде вес. ч.) тонкоизмельченного Li в 3150 м-пентана добавляют в течение 4 час. при перемешивании и нагревании в атмосфере  $N_2$  950 хлорциклогексана, кипятят 20 час. при перемешивании, добавляют в течение 2 час. 137  $PCl_3$  в 3150 м-пентана, кипятят 24 часа, избыток Li и циклогексилиты разлагают 100 спирта и 2000 воды. Органич. слой отделяют, высушивают  $Na_2SO_4$ , р-ритель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают II, т. кип. 150—200°/0,3 мм. Смесь 145 II, 68 α,α'-дибром-n-ксилола и 490 пентадиона-2,4 кипятят 2 часа в атмосфере  $N_2$ , к охлажд. смеси добавляют сухой эфир, осадок отделяют, промывают сухим эфиром, растворяют в ацетоном и получают n-1 (X = Br, m = n = 1), т. пл. > 300°.

Л. Стекольников  
5Л333. Способ получения галогенидов (β-нионилденэтил)-триарилфосфония. Sarnecki Wilhelm. Pommer Horst. Verfahren zur Herstellung von (β-Ionylidenäthyl)-triarylposphoniumhalogeniden. [Badische Anilin-Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1060386, 10.12.59.—Галогениды (β-нионилденэтил)-триарилфосфония получают р-цией 5-(2',6',6'-триметилциклогексен-1'-ил-1')-3-метилпентадиен-1,4-ол-3 (I) с галогенидом триарилфосфония или с триарилфосфиним и галогенводородом в присутствии р-рителей или органич. диспергирующих в-в, предпочтительно при

—30° до 80°  
технич. зап.  
синтеза β-  
напр. β-ки-  
лучают ат-  
романтис-  
22 ч. I, 34  
нилфосфи-  
2 часа пр-  
абс. эфир-  
денатил)-  
трифенил-  
хлоргидрат  
быстро пр-  
еще 4 час  
хлорида  
50 ч. тет-  
1,6 н. р-  
час. при  
114°. Во  
ных р-ре-  
III, кото-  
5Л334.  
дихлорфос-  
фотэ каб-  
фосфоний-  
с-3,5-ди-  
рицидны  
важни н-  
прибавл-  
~3 часа  
сколько  
та допол-  
на  $C_6H_5$   
5Л335.  
доксипри-  
3-(NN-di-  
rounds.  
Обладае-  
OR-3-C(=O)  
тил, три-  
дикалы,  
р-цией  
II с RX  
и 15 м.  
7,4 г (C  
при 5°.  
при ~  
 $Na_2SO_4$ ,  
ном, те-  
12,6 г I.  
В хол-  
R' = R'  
(n-проп-  
5Л336.  
линой и  
Pfa n z  
2,4,6-Tr  
29.01.60  
триход-  
осущес-  
дорцы  
бикарб-  
ного не-  
тилово-  
часов  
вают а-  
нагрев-  
NaOH,  
ной HCl  
твория



н-бутыл, 2, 3-  
 вил, п-ф-Н,  
 2-Н-Н<sub>2</sub>, 2, 9,  
 300 мл без  
 ового эфира  
 вают, осадок  
 зводит. ане-  
 зоток расти-  
 мывают по-  
 бл. 118° (из-  
 растворяет  
 ры п-мо-  
 в °C); ме-  
 ловый, Н<sub>2</sub>,  
 119; 8-ам-  
 о-окс-Н:  
 оксигетов,  
 Эскертова  
 цие серу,  
 J. Motten)  
 ойшей ф-лы  
 (I) [R =  
 ных соли с  
 снесия как  
 (2-дизит-  
 ф-лы R>C.  
 с 1—3 ато-  
 3 атомо-  
 м толуола  
 м-м р-ром  
 ууме и по-  
 190—198°  
 лучают 1°  
 150—157°  
 100—108°  
 Актушани  
 лониды),  
 sphonium  
 2884481,  
 —(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,  
 4, < l <  
 гич. сред-  
 летка и  
 и трихл-  
 алонидом  
 гич. р-  
 рием полу-  
 усущения  
 150 м-пен-  
 шивании  
 оексака,  
 гич. в те-  
 ратуре 24 ча-  
 100 спир-  
 ушивают  
 ют в ва-  
 м. Смеси  
 диона-2,4  
 mesi до  
 вают су-  
 от n=1  
 льных ко-  
 нонил-  
 Helmh,  
 von (B-  
 [Badi-  
 1060388,  
 ирифос-  
 оексен-  
 генидом  
 алоидно-  
 рганич.

—30° до 80°. Получаемые соединения имеют большое технич. значение в качестве промежуточных продуктов синтеза биологически весьма активных каротиноидов, напр. β-каротина и витамина А. Исходный I легко получают этилированием β-иона и частичным гидрированием получаемого продукта. Примеры. а) Смесь 22 ч. I, 34 ч. бромгидрата трифенилфосфина (II трифенилфосфин) и 50 ч. тетрагидрофурана размешивают 2 часа при —10° и 60 час. при 20°. Прибавляют 30 ч. абс. эфира, причем выпадает 44 ч. бромда (β-ионилиденэтил)-трифенилфосфония [III (β-ионилиденэтил)-трифенилфосфоний], т. пл. 135—137°. б) К р-ру 60 ч. хлорида II и 26 ч. II в 200 ч. тетрагидрофурана быстро прибавляют при 20° 44 ч. I. Смесь размешивают еще 4 часа при 20° и 1 час при —5°. Выпадает 56 ч. хлорида III, т. пл. 113°. в) К смеси 28 ч. II, 22 ч. I и 50 ч. тетрагидрофурана прибавляют при —5° 125 ч. 1,6 н. р-ра HCl в тетрагидрофурене. Размешивают 30 час. при 5°, причем выпадает 14 ч. хлорида III, т. пл. 114°. Во всех приведенных выше примерах в маточных р-рах остается значительное кол-во галогенида II, который может быть легко регенерирован из р-ра.

Ю. Вендельштейн

5Л334. Способ получения бис-(2-этилртуть)-3,5-дихлорфенил-сульфида. Като Киёси [Коя якухин коёе кабусики кайся]. Японск. пат. 168, 14.01.60. — Реакцией  $C_2H_5HgOSOCN_3$  с битионом [I; бис-(2-окси-3,5-дихлорфенил)-сульфид] получают бис-(2-этилртуть)-3,5-дихлорфенил-сульфид (II), обладающий бактерицидным действием. 14 ч.  $C_2H_5HgOSOCN_3$  при нагревании на водяной бане растворяют в 200 ч. спирта, прибавляют 8,5 ч. I в 180 ч. спирта, перемешивают ~3 часа при 70–78°, осадок отфильтровывают и несколько раз промывают спиртом 12 ч. II, из фильтра дополнительно выделяют 5 ч. II, т. разл. 202–204° (из  $C_6H_5-CN_2OH$ ). С. Петрова

С. Петрова

53335. 3-[N,N-ди-(низший алкил)-карбамидо]-2-ацетоксипропильные дифенила. Tiffany Burriss D. 3-(N,N-di-(lower alkyl)-carbamyl)-2-acetoxybiphenyl compounds. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2879290, 24.03.59. Обладатели аналогич. и антипиретич. действием 2-OR-3-C(=O)NR'R''-дифенилы (I) (R - диалкилэтил, триалкилацетил, замещенный бензил и др. радикалы, R' и R''-алкилы с 4—6 атомами C) получают р-цией соответствующего 2-OH-3-C(=O)NR'R''-дифенила II с RX (X = Cl или Br). R 12,1 и II (R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 15 мл пиридина прибавляют 15 мин. при 5° р-р 7,4 и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCOCl в 25 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, перемешивают 1 час при 5°, разбавляют 25 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, перемешивают 1,5 часа при ~20°, промывают водой (25 мл × 5), сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают, остаток промывают технич. гексаном, перекристаллизуют из него же и получают 12,6 и 1, т. пл. (после 2-й перекристаллизации) 61—63°. В сухих условиях получены I [R = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C—CO, R' = R'' = CH<sub>3</sub>], т. пл. 103—105°, I [R = o,o'-диметил-*n*-(*n*-пропокси)бензил, R' = R'' = CH<sub>3</sub>], т. пл. 107—111°.

Л. Городецкий

5Л3336. Способ получения 2,4,6-трийодфеноксимасляной кислоты. Dorn Helm ut, Saßbaum Hein z, Franz Hermann. Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Triiodphenoxy-buttersäure. Пат. ГДР 18175, 29.01.60.—Способ состоит в том, что конденсацию 2,4,6-трифенола (I) с эфирами  $\alpha$ -галогидомасляной к-ты осуществляют в инертном органич. р-рителе (углеводороды, кетоны и др.) в присутствии карбонатов или бикарбонатов металлов. Смесь 47,2 г I, 250 мл высушенного над  $K_2CO_3$  ацетона, 20 г безводн.  $K_2CO_3$  и 19 г метилового эфира  $\alpha$ -бромомасляной к-ты кипятят несколько часов при размешивании, фильтруют, осадок промывают ацетоном, объединенный р-р упаривают, остаток нагревают 3 часа при  $\sim 100^\circ$  с 150 мл 5%-ного р-ра NaOH, прибавляют 0,4—0,5 л воды, подкисляют 10 %-ной HCl, оставляют на ночь, декантируют, осадок растворяют в 80 мл горячего  $C_6H_6$ , упаривают, остаток

растворяют в 30 мл  $C_6H_6$  и оставляют стоять; получают 2,4,6-трийодфеноксимасляную к-ту, выход 85—88%.

**А. ТРАВНИ**

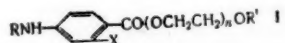
5Л1337. Получение терапевтически активных N-алкилпропионидных *n*-толуолсульфогликоколя. Nováček Alois, Vondráček Bohumír, Buděšinský Zdeněk. Způsob výroby terapeuticky účinných N-alkyl-derivátů *p*-toluensulfonylglykokoly. Чехосл. пат. 91038. 15.07.59.—Соединения общей ф-лы  $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{N(R)-CH}_2\text{COOH}$  (I) (R — алкил нормального или изостроения с 2—14 атомами C), обладающие гипогликемич. действием при малой токсичности и применимые в качестве антидиабетич. средств, получают р-цией галогидроксусной к-ты с  $\text{NH}_4\text{OH}$  с последующей конденсацией в щел. среде сначала с *n*-толуолсульфохлоридом, и затем с галогидным алкалом, алкилсульфатом, или *n*-толуолсульфонатом. 100 г  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  растворяют в 30 мл воды, р-р вливают при 15° в 1000 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , оставляют на 24 часа,  $\text{NH}_3$  отгоняют, добавляют 145 мл 40%-ного NaOH и затем при перемешивании вводят в течение 10 мин. 190 г *n*-толуолсульфохлорида. Смесь нагревают 2 часа при 60°, добавляют 139 г 40%-ного NaOH и 375 г *n*-бутил-*n*-толуолсульфоната, нагревают 24 часа при 90—100° и перемешивании, фильтруют с активированным углем, фильтрат разбавляют водой до 5-кратного объема, охлаждают до 20°, медленно подкисляют HCl до pH 2,5, оставляют на ~16 час., осадок, отделяют, промывают водой и очищают перекисью водорода. Получают 120 г I (R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Т. пл. 103—105°.

3. Смелый

5Л338. Способ получения производных амиды *п*-толуолсульфогликоля для терапевтических целей. Nováček Alois, Vondráček Bohumír. Způsob výroby nových terapeuticky účinných derivátů *p*-toluolsulfoglykolamidu. Чехосл. пат. 91576, 15.09.59. — Для получения соединений, обладающих гипогликемич. действием при низкой токсичности, на сложный эфир *п*-толуолсульфо-*N*-бутилгликоля (I) действуют спирт. р-ром  $\text{NH}_3$  при 0—12°. 280,35 г I растворяют в 1000 мл спирта, насыщают  $\text{HCl}$  (газом) при ~20°, оставляя на ~16 час. и  $\text{HCl}$  и спирт отгоняют в вакууме. Полученный сложный эфир медленно вливают в 1000 мл спирта насыщ.  $\text{NH}_3$ , пропускают  $\text{NH}_3$  при охлаждении льдом, оставляют на ~16 час., медленно отгоняют *p*-ритель, остаток перекристаллизуют из 5-кратного кол-ва 65%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 65° с добавлением активированного угля и получают 264 г амиды I.

### 3. Смелый

5Л1339. Получение эфиров. Matter Max, Kohler Albert, Kuhn Max. Verfahren zur Herstellung neuer Ester. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 341508, 30.11.59. — Соединения ф-лы (I) (R — алкил с 4 или 5 атомами C, R' = H или CH<sub>3</sub>, X = OH, n = 7—15), обладающие



местноанестезирующей активностью и применяемые в качестве лекарственных препаратов против кашля, получают освобождением ОН-группы в соединениях ф-л. I, содержащих в положении 3-окси-группу, в которой атом Н заменен отщепляющимся радикалом. 3,28 г метилового эфира о-бензилокси-л-н-пентиламинобензойной к-ты (т. пл. 92—93°) нагревают 2 часа при 110° в вакууме водоструйного насоса с 17,5 г гептагидендиоксида в присутствии 0,2 мл 25%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  при защите от влаги при пропускании 130 мл абс. ксилола. После соответствующей обработки получают 5,9 г I ( $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $R' = \text{H}$ ,  $X = \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n = 7$ ) (I), который пропускают через колонку с 200 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , колонку промывают  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для удаления примесей и продукт вымывают  $\text{CHCl}_3$ . Р-р Ia в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  возблгивают в атмосфере  $\text{N}_2$  в присутствии 1,5 г 5%.

ного Pd/C, через несколько минут катализатор отделяют, промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$ , р-р упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получают I ( $R = \text{н-С}_6\text{H}_{11}$ ,  $R' = \text{H}$ ,  $X = \text{OH}$ ,  $n = 7$ ). И. Филянд

**5Л340. Усовершенствованный способ получения аминов.** Ashley Julius Nicholson, Collins Raymond Frederick, Davis Michael. Improvements in or relating to amines and to processes for their preparation. [May & Baker Ltd]. Англ. пат. 808952, 11.02.59.—*n*-Аминофеноксиалкил(арил)амиды ф-лы  $\text{R}^1\text{-R}^2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NR}^3\text{R}^4$  (I), где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2 = \text{H}$ , низший алкил или оксиалкил,  $\text{R}^3$ —ароматич. или алифатич. ацил,  $\text{R}^4$ —алкил или арил,  $n = 5-9$ , применяющиеся в различных дозированных лекарственных формах (порошки, таблетки, капсулы, инъекционные р-ры и др.) для лечения шизотомии, получают восстановлением соответствующих нитропроизводных (IIa): а) Смесь 57,6 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$  и 50 мл анилина в 200 мл спирта кипятят 20 час., р-ритель отгоняют, добавляют воду, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают. Получают  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NHC}_6\text{H}_5$  (II), т. пл. 87–89°. К р-ру 25 г II в 100 мл сухого пиридина прибавляют 11,2 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , нагревают 2 часа и выливают в воду, осадок отфильтровывают, промывают разб. метансульфокислотой, разб. NaOH и водой, и перекристаллизовывают. Получают  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NCOCH}_3$  (III), т. пл. 89–90°. 23 г III в 300 мл спирта восстанавливают  $\text{H}_2$  над 2% PtO<sub>2</sub> и перекристаллизовывают из эф.-петр. эф. Получают  $n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NCOCH}_3$  (IV), т. пл. 86–87°. б) Смесь 68,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$  и 20 г  $\text{NH}_4\text{Na}$  в 1 л сухого толуола нагревают 18 час., добавляют 250 г 1,5-дибромпентана (V) и кипятят еще 20 час., затем добавляют воду, толуольный слой отделяют, промывают водой и сушат. Водя. слой экстрагируют эфиром, промывают и сушат. Эфирные и толуольные р-ры соединяют, концентрируют, избыток IV отгоняют в вакууме, а остаток перегоняют, получают  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{Br}$  (V), т. пл. 150–160°/0,01 мм. Смесь 40,4 г V и 40 г  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OK}$  в 300 мл эфира нагревают 6 час., охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , промывают разб. NaOH и водой, сушат и концентрируют в вакууме. Получают  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$  (VI), т. пл. 53–55° (из эф.). Восстановлением спирт. р-ра VI  $\text{H}_2$  на PtO<sub>2</sub> получают 1-*n*-аминофенокси-5-*N*-метилбензамидопентан, т. пл. 57–58°. В близких условиях получены I [указаны  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ , п. т. пл. (т. пл. Ia)]  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , 5, 71–72° (84–85°);  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , 5, 76–77° (61–63°);  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , 5, 67–68° (73–74°);  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , 6, 116–118° (79–81°);  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , 8, 100–101° (66–67°);  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , 6, 60, 61°.

**5Л341. Способ получения *N*-алкил-*N*-замещенный бензил-дигалондацетамидов.** Surrey Alexander R. *N*-alkyl-*n*-(alkylated-benzyl) dihaloacetamides and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2862966; 2862967, 2.12.58.—Соединения общей ф-лы  $\text{R-CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{COCH}_2\text{X}$  (I) ( $\text{R}$ —моно-, ди- или тризамещ. фенил, содержащий галоген, низшие алкокси-, алкилсульфо-, меркапто- или нитрогруппы,  $\text{R}'$ —низший алкил,  $\text{X}$ —галоген), обладающие высокой амебоцидной активностью и низкой токсичностью, получают р-цией производного *N*-алкилбензиламина с галогенгидридом дигалондусовой к-ты при  $t$ -ре <20°. 39,4 г хлористого 2,4-дихлорбензила добавляют по каплям в течение 1 часа при перемешивании к 72 г изопропиламина, оставляют на ~16 час при ~20°, нагревают на паровой бане, затем переносят в воду, добавляют р-р NaOH, экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт высушивают,  $\text{C}_6\text{H}_6$  отгоняют, остаток фракционируют и получают 31 г *N*-изопропил-2,4-дихлорбензиламина (II) и (III) бензиламина), т. кип. 126–127°/7 мм,  $n_D^{25}$  1,5320. Аналогично получены (приведены в-во, т. кип. в °C/мм и  $n_D^{25}$ ): *N*-изопропил-3,4-дихлор-III, 151/5, 1,5329; *N*-изопропил-4-хлор-III,

70–74/0,9, 1,5490; *N*-изопропил-4-нитро-III, —, —, хлоридат (XII), т. пл. 225–227°; *N*-изопропил-2-хлор-III, 70/0,9, 1,5180, XII, т. пл. 195–196°; *N*-(*n*-бутил)-2,4-дихлор-III, 100–105°/0,1, —; *N*-(*n*-бутил)-2,4-дихлор-III, 86/0,1, —; *N*-(*n*-бутил)-3,4-дихлор-III, 105/0,25, —; *N*-(*n*-пропил)-2,4-дихлор-III, 152/15, —; *N*-изобутил-3,4-дихлор-III, 95/0,2, —; *N*-метил-2,4-дихлор-III, 121–123/0,1, 1,5527. Смесь 26,7 г 4-*n*-бутоксibenзальдегида и 9 г изопропиламина нагревают 30 мин. на паровой бане, растворяют в 125 мл спирта и гидрируют в присутствии Pd/C. После отделения катализатора, фильтрат фракционируют и получают 20,5 г *N*-изопропил-4-*n*-бутокс-III, т. кип. 117–120°/0,4 мм,  $n_D^{25}$  1,4960. Аналогично получены (приведены в-во, т. кип. в °C/мм и  $n_D^{25}$ ): *N*-изопропил-3,4-метилendioкси-III, 95–100/0,3, 1,522; *N*-этил-2-метокси-III, 147–149/0,4, —; *N*-метил-2,3-диметокси-III, 89–98/0,5, 1,5260; *N*-этил-2,3-диметокси-III, 115–117/2, 1,5188; *N*-метил-4-*n*-бутокс-III, 149–150/1, 1,5091; *N*-этил-3,4-дихлор-III; 85–95/0,6–0,8, 1,526; 7,5 г  $\text{CHCl}_3\text{COCl}$  добавляют по каплям при перемешивании и 0° к смеси 10,9 г II, 100 мл дихлорэтилена и 50 мл 1 *n*. NaOH, оставляют на 1 час при перемешивании ~20°, органич. слой отделяют, промывают 1 *n*. HCl, водой, высушивают, р-ритель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из *n*-пентана и получают 10 г ( $\text{R} = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R}' = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ), т. пл. 71,8–73,8°. Аналогично получены I ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) (приведены в-во, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C): 4-*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$ , *изо-C}\_3\text{H}\_7, 167–170/0,01; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , *изо-C}\_3\text{H}\_7, 100,8–103,3; 2,3-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Cl, 157–158/0,6; 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 147–149/0,05; 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , бутил-2, 155/0,01; 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 59,2–60,2; 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 150/0,05; 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , *изо-C}\_3\text{H}\_7, 81,8–84,6; 2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 135/0,03; 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 71,8–75,6; 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 89,7–93,1; 3,4-метилendioксибензил, *н-С}\_4\text{H}\_9, 158–165/0,01; 2- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 128/0,5; 4-*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , 43,7–45,9; 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 77,2–83,2; 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 130/0,001,  $n_D^{25}$  1,5767; 4-*н-С}\_4\text{H}\_9\text{C}\_6\text{H}\_4, *н-С}\_4\text{H}\_9, 125–130/0,05; *н-С}\_4\text{H}\_9\text{C}\_6\text{H}\_4,  $\text{CH}_3$ , 49,1–50,8; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , 84,1–85,5; 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , 128/0,4, т. пл. 37–40,2.  $n_D^{25}$  1,5514; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *н-С}\_4\text{H}\_9, 120/0,05.***************

**5Л342. Способ получения производных анилидов.** Nádor Károly. Eljárás anilid-származékok előállítására. Венг. пат. 143686, 15.10.57.—Четвертичные производные анилидов ф-лы  $\text{ArNHCOCH}_2\text{RN}^+(\text{R}')\text{R}''\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  (I) получают р-цией анилидов ф-лы  $\text{ArNHCOCH}_2\text{RX}$  (где Ar—моно- или полизамещ. арил,  $\text{R} = \text{—CH}_3$ — $\text{CH}(\text{CH}_3)$ — или отсутствует,  $\text{X} = \text{Cl}$  или Br) с 25%-ным избытком третичных аминов ф-лы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{R}')\text{R}''$  ( $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$ —алкил) в присутствии NaJ. I дебензилируют каталитич. гидрированием над Pd на костяном угле (KV) в присутствии  $\text{H}_2$  и получают  $\text{ArNHCOCH}_2\text{RN}^+(\text{R}')\text{R}''\text{H-X}$  (II). Нагреванием 5,08 г  $\omega\text{-COCH}_2\text{ClC}_6\text{H}_5\text{NH}$  и 6,75 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в 25 мл толуола в течение 16 час. при 100°, получают 7,75 г I ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ , R отсутствует,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ), т. пл. 234–238° (с разл., из сп. + эф.); 5 г I в 100 мл спирта гидрируют в присутствии 5 г KV, содержащего 9,6% Pd при 50–55°, в течение 1 час; получают диметил-глицил анилид, т. пл. 36–37°. Аналогично получают I ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ , R отсутствует,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ), т. пл. 228–230° (с разл., из  $\text{CH}_3\text{OH}$  + эф.), с выходом 70% и соответствующий II т. пл. 100–110°, выход 87%. Описанные I обладают местноанестезирующим действием.

**5Л343. Декстро-6-диметиламино-4,4-дифенил-5-метилгексанон-3, его соли и способ получения.** La g e Aubrey A., Tullar Benjamin F. Dextro-6-dimethylamino-4,4-diphenyl-5-methyl-3-hexanone, salts thereof, and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2841609, 1.07.58.—*d*-Изомер  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I) и его соли с нетоксич. к-тами, применимые для лечения кашля, получены: 1) р-цией *d*-

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CN (II) с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, разложением образовавшегося металлоорганического соединения и последующим расщеплением выделенного d,l-II на оптич. антиподы. 2) Расщеплением d,l-II на оптич. антиподы и последующим превращением l-II в d-I. К эфирному р-ру C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (из 348 г Mg) прибавляют за 2—3 мин. при перемешивании р-р 1 кг d,l-II в 1,5 л толуола, отгоняют эфир, остаток кипятят при 106—108° 2,5 часа, выливают в смесь 4 л конц. HCl и 8,75 л воды, кипятят 6 час., охлаждают до 5°, осадок отделяют, промывают небольшим кол-вом холодной воды, спиртом и эфиром, кристаллизуют из воды, сушат и получают 980 г бромгидрата d,l-I, т. пл. 145—148°, которые растворяют в 7 л воды при 70°, прибавляют 230 мл р-ра NH<sub>4</sub>OH, охлаждают до 25°, экстрагируют 3 л эфира, вытяжку упаривают, остаток сушат в вакууме и получают 780 г d,l-I. К р-ру 760 г d,l-I в 2 л воды прибавляют 390 г d-винной к-ты и 6 л воды, добавляют небольшое кол-во d-битартрата l-I, оставляют на 24 часа при ~20°, осадок отделяют и кристаллизуют из воды и получают 346 г d-битартрата l-I, т. пл. 115—120°,  $\alpha_D^{25}$  -43°. К маточ. р-ру прибавляют 500 мл конц. HCl, оставляют на 1—2 часа при 20°, осадок отделяют, промывают небольшим кол-вом разб. HCl и ледяной водой, сушат и получают 300 г хлоргидрата d-I ( $\alpha_D^{25}$  +64—68°).

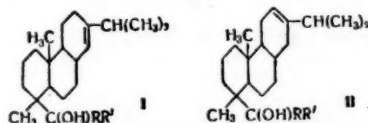
Л. Стекольников  
51344. Способ получения  $\omega$ -(замещенный анилино)-уцендиловых кислот. Фудзита Сидзука. Японск. пат. 911, 18.02.60.—Реакцией  $\omega$ -галогидуцендиловой к-ты (I уцендиловая к-та) с производными анилина получают  $\omega$ -(замещ. анилино)-I, обладающие бактерицидными и противотуберкулезными свойствами. 2,6-д-бром-I, 3,8-д-хлоранилина и 1 г NaI нагревают при перемешивании 5 час. при 100°, охлаждают, кристаллы отфильтровывают, растворяют в кипящей воде, фильтруют, фильтрат нейтрализуют NaOH, подкисляют CH<sub>3</sub>COOH, фильтруют, кристаллизуют из петр. эфира и получают  $\omega$ -(п-хлоранилино)-I, выход 25%, т. пл. 77—78°. Аналогично получают  $\omega$ -замещ. I (указаны заместители, выход в % и т-ра плавления в °C): о-толил, 35, 62—63; о-метоксифенил, 35, 62—63; м-метоксифенил, 35, 74—75; м-хлорфенил, 30, 83—84. С. П.

51345. Получение производных 4-лауроаминобензолсульфонамида. Тоёсима Хириси, Киёмидзу Масанао, Ониси Хисамио. [Дай Нихон сэйко кабусики кайса]. Японск. пат. 3378, 6.06.57.—2,5-ч. (4-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NHR (R = пиримидил-2) в 5 ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr нагревают до 95—100°, постепенно обрабатывают 5 ч. CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COCl, нагревают 15 мин. при 100°, охлаждают, р-р выливают в смесь 5 ч. конц. HCl и 25 ч. воды, продукт фильтруют, промывают водой, растворяют в разб. NaOH, фильтруют, фильтрат обрабатывают разб. HCl и получают 3,5 ч. 4-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NHR (I, R = пиримидил-2), т. пл. 212—212,5° (70%-ный сп.). Аналогично получены следующие I (указано R и т. пл. полученного в-ва): 4-метил-пиримидил-2, 167—168°, пиримидил-2, 150—151°, тиазол-2, 169—170°; 2,4-диметил-пиримидил-6, 194—196°; 3,4-диметилпиксозол-5, 176—178°. Указанные соединения применяются для лечения японского энцефалита.

З. Т.  
51346. 1-алкоксэтинил-2-алкенилдодекагидрофенантроны. Sarett Lewis H. 1-alkoxy ethynyl-2-alkenyl dodecanhydrophenanthrene compounds. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2853496, 23.09.58.—Являющиеся промежуточными продуктами синтеза биологически активных стероидов 1-R-2-метил-2-R'-4-R''-4b-метил-7-этилендиокси- $\Delta^8$ (<sup>9</sup>)-додекагидрофенантроны-1 (I) [R — алкил, замещ. алкил, алкинил или замещ. алкинил, R' — алкенил, преимущественно металл, R'' — O или H(OH)] получены p-цией соответствующего 1-кетододекагидрофенантрена-1 с ненасыщ. металлоорганич. соединением, напр., ацетиленидом щел. или щел. зем. металла или с бромированным эфиром нижешей алфатыч. к-ты в присутствии Zn. Р-р C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (из 3,7 г Mg и

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br) в 100 мл сухого эфира прибавляют при перемешивании к р-ру 11,74 г этоксиацетилен в эфире (40 мл), добавляют 120 мл сухого C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, а затем р-р 27 г сухого 2,4b-диметил-2-металлил-7-этилендиокси- $\Delta^8$ (<sup>9</sup>)-додекагидрофенантрена-1,4 (II) в 150 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, оставляют на 2 часа при ~20°, переносят в ледяную воду, органич. слой отделяют, промывают водой, водн. слой экстрагируют 500 мл смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + эфир (1:1), промывают водой, экстракты сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают в вакууме и получают I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC≡C, R' — металл, R'' = O), т. пл. 133—134°. Аналогично получают I [R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC≡C, R' — металл, R'' = H(OH)] (Ia), т. пл. 109—111° и I [R = CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, R' — металл, R'' = H(OH)]. В сосуде, охлаждаемом смесью сухой лед-ацетон, к 25 мл жидкого NH<sub>3</sub>, прибавляют 0,18 г Li, пропускают сухой C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, прибавляют за 5 мин. по каплям при перемешивании р-р 0,97 г II в 25 мл смеси эфир-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:1), оставляют на 45 мин. при ~20°, медленно прибавляют 20 мл воды, водн. слой отделяют, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, органич. экстракты сушат MgSO<sub>4</sub>, упаривают и получают I (R = CH≡C, R' — металл, R'' = O), т. пл. 223,5—224,5° (из этилацетата). Р-р 2,3 г II в 50 мл эфира перемешивают с 2,5 г Zn и 0,75 мл BrCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, кипятят 24 часа, добавляя за это время 4 раза по 2,5 г Zn и по 0,5 мл BrCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, прибавляют лед. CH<sub>3</sub>COOH и воду, эфирный слой отделяют, промывают холодным 1 н. NH<sub>4</sub>OH и водой, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают, остаток растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вымывают смесью петр. эфир-эфир (6:4) и получают I (R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, R' — металл, R'' = O), т. пл. 178—179°. Из Ia получают I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCOCH<sub>3</sub>, R' — металл, R'' = O), т. пл. 118—119° (из петр. эф.).

Л. Стекольников  
51347. Третичные 2-изопропил 8,13-диметил  $\Delta^{1,2}$  и  $\Delta^{2,3}$ -полигидрофенантрикарбинолы, их получение и выделение. Farinacci Nicholas Thomas. 2-isopropyl 8,13-dimethyl  $\Delta^{1,2}$  and  $\Delta^{2,3}$  polyhydrophenanthryl tertiary carbinols and preparation and recovery thereof. Пат. США 2830093, 8.04.58.—Патентуются соединения общей ф-лы (I) и (II) (R и R' — алкил или арил),



являющиеся промежуточными продуктами синтеза  $\Delta^{8,14}$ -2-ацето-13-метилполигидрофенантронов-7, применимых при лечении заболеваний, связанных с гормональными нарушениями. 318 г метилового эфира  $\Delta^{8,14}$ -дигидро-L-пимаровой к-ты, т. кип. 164—174/0,2 мм, n<sub>D</sub> 1,5130,  $[\alpha]_D^{25}$  42° (в сп.) обрабатывают 374 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr в 2 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 6 час., затем добавляют 220 г 95%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 2 л воды при охлаждении, бензольный слой отделяют, промывают водой (2 × 1 л), р-ритель отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 2 л CH<sub>3</sub>OH, содержащего 10% NaOH, кипятят 3 часа, метанольный р-р декантируют, осадок промывают 1 л CH<sub>3</sub>OH и 1 л воды и получают 420 г I (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Ia), выход 95%, т. кип. 180°/2 мм,  $\alpha_D^{25}$  7,5°. При нагревании Ia при 110—150° происходит перегруппировка и дегидратация с образованием соответствующего  $\Delta^{8,14}$  (1,2)-13-метил-2-изопропилполигидрофенантрена-8-дифенилметильного соединения.

З. Сыркин  
51348. Усовершенствованный способ получения производных сульфидов. Queen Alan. Improvements in or relating to sulphide derivatives. [Beecham Research Laboratories Ltd]. Англ. пат. 310389, 18.03.59.—Обладающие противотуберкулезным действием соедине-

ния общей ф-лы SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SCOR (I) (R — алкил с 2—12 атомами C, замещенный алкил, арил, алкокси-заме-



ценный арил или карбоксигруппа) получены р-цией 3-меркаптопропиленсульфида (II) с RCOX (X = Cl, Br или ацильный остаток). 11,3 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  прибавляют по каплям при 0–4° и перемешивании к р-ру 16,6 г II в 50 мл сухого эфира, оставляют на 2 дня при ~20°, перемешивают 18 час. с р-ром 15 г  $\text{NaHCO}_3$  в 110 мл воды, извлекают избыток эфира, экстракт промывают, сушат, упаривают, остаток дважды разгоняют в вакууме и получают 8,9 г I (R =  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), т. кип. 88°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5840. В сходных условиях получают I (приведены R, т. кип. в °C/мм (или т. пл. в °C),  $n_D^{20}$  (°C), выход):  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , 60/0,01, 1,5298 (20,5), 50;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 140–141/0,15, 1,5290 (19), 45;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 130/0,01, 1,625 (18), 22;  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ , т. пл. 74° (из 80%-ного сп.), —, 99;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 94–96/0,2, 1,5450 (24), 24;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ , 61–65/0,15, 1,5337 (27), 35;  $\text{CHCl}_3$ , 86/0,1, 1,5850 (18), 29;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , 98/0,2, 1,5645 (20), 41;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , 137–138/0,3, 1,5985 (19), 38;  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 116–118/0,3, 1,5395 (23), 24;  $(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$ , 120–124/0,1, 1,539 (18), 39;  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , т. пл. 62–63, —, 59; 3-фурил, 120/0,1, 1,618 (20), 56;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 89/0,05, 1,5464 (23);  $\text{CCl}_4$ , 111/0,4, 1,5622 (22), 40;  $\text{CHCl}_3$ , т. пл. 69–71, —, 2;  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , т. пл. 32–34 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —, 77;  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , т. пл. 42–42,5, —, 34;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCN}$ , т. пл. 120 (из воды, сп.), —, 21; фталимидо- $\text{CH}_2$ , 102 (из сп.), —, 74;  $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , 78–81, —, 13;  $\text{CH}_3\text{O}$ , 65/0,25, 1,5440 (18), 67;  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ , 103/0,01, 1,5180 (16), 19;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ , 140/0,05, 1,5840 (17), —;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-NC}_6\text{H}_4$ , т. пл. 81–82, —, 83;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ , 112/0,025, 1,5790 (25), 9;  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2$ , 122/0,01, 1,5781 (22), 5.

Л. Стекольников

5Л349. Нитрование производных N-(2-фурил)-алкилиденгидразина. Michels Julian G. Nitrating an N-(2-furyl)alkylidene hydrazine compound. [The Norwich Pharmacol. Co.] Пат. США 2898335, 4.08.59.—N-(5-нитро-2-фурил)-алкилиденгидразин, представляющий собой ценный химиотерапевтич. препарат, получают обработкой N-(2-фурил)-алкилиденгидразина в безводн. среде смесью конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим осаждением нитропроизводного. К 75 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0–5° постепенно прибавляют 20,7 г N-(фурфурилиден)-1-аминотидантоина, полученного конденсацией фурфуrolа с глантамином, и при –2––5° прибавляют в течение 57 мин. при перемешивании смесь 8,25 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 16,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь выливают на лед, осадок отделяют, промывают водой, спиртом и эфиром, сушат при 110° и получают 17,5 г (71%) N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-1-аминотидантоина. Аналогично получают N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-аминно-2-оксазолидон. При нагревании 21 г семикарбазона фуральдегида в 85 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при –1––3° со смесью 9,2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 18,4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяют 5,7 г (21%) семикарбазона 5-нитро-2-фуральдегида.

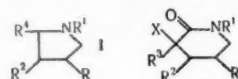
О. Магидсон

5Л350. Новое органическое соединение. Boehme Werner Richard. New organic compound. [Ethicon, Inc.] Пат. США 2921082, 12.01.60.—2-н-Гептадеканол-2,5-диметокситетрагидрофуран (I), применяемый в виде масляных инъекционных р-ров подкожно и внутримышечно, получают действием 2-карбометокси-2,5-диметокситетрагидрофурана (II) на реактив Гриньяра, приготовленный из  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ . II получают по способу Clauson-Kaas, Limborg (Acta Chem. Scand., 1952, 6, 551). К смеси 20,2 г  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$  с 1,85 г Mg в 20 мл эфира прибавляют небольшое кол-во  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , кипятят 2 часа, добавляют при перемешивании и ~20° в течение 2 час. 14,5 г II в 50 мл эфира. Полученную суспензию перемешивают ~16 час., кипятят 1 час, охлаждают, добавляют 10,6 мл насыщ. р-ра  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Верхний слой отделяют, р-дитель отгоняют, остаток фракционируют и получают I, т. кип. 175–180°/0,05 мм, т. пл. ~60°.

И. Шалавина

5Л351. Способ получения производных пирролидина. Такиока Мацуо, Танака Куникити, Уэно Иосию, Камиянаги Дэйдзуро, Хондзё Иосикити, Мино Ясуси, Утихаси Масао [Такэда якухэн кобэ кабусики кайся]. Японск. пат.

1269, 11.03.59.—Производные пирролидина общей ф-лы (I) получают гидролизом производного 3-галоидпирролидона-2 общей ф-лы (II) (R = H, алкил или алкоксил; R' = H алкил, карбоксифирная группа или угле-



водородный радикал; R<sup>2</sup> = H, карбоксильная группа или ее гидролизующееся функциональное производное; R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> — одинаковые или различные, H, карбоксильная группа или ее гидролизующееся функциональное производное; X — галоид) с расщеплением цикла и образованием аминокислоты общей ф-лы R'HNCN<sub>2</sub>CH(R)CH(R<sup>2</sup>)C(R<sup>3</sup>)(X)COOH и последующей конденсацией с замыканием пирролидинового цикла. К р-ру 10 г  $\text{Ba(OH)}_2$  в 100 мл воды прибавляют 0,6 г 3-бром-4-этоксикарбонилметил-5-изопропилипиперидона-2, кипятят 5 час., пропускают через трубку, наполненную 50 мл амберлита IRC-50, выходящий р-р пропускают для поглощения продукта через трубку, наполненную 20 мл амберлита IR-4B, вымывают продукт 0,5%-ным  $\text{NH}_4\text{OH}$ , упаривают до ~50%, пропускают через трубку, наполненную 10 мл амберлита IRC-50 для удаления  $\text{NH}_3$  и упариванием в вакууме выделяют дигидроканювую к-ту. 3,4 г 3-этоксикарбонил-3-хлор-5-(1'-этоксиметилэтил)-пиперидона-2 и 20 мл конц.  $\text{HCl}$  кипятят 7 час., упариванием в вакууме выделяют 2,7 г вязкого продукта, который растворяют в 20 мл воды, охлаждают до 0°, прибавляют 1,5 г  $\text{NaOH}$  в 3 мл воды, оставляют 3 дня стоять при 20°, полученный продукт окисляют конц.  $\text{HCl}$  на конго, упаривают в вакууме досуха, извлекают кипящим спиртом, из экстракта отгоняют спирт, вязкий остаток растворяют в 15 мл воды, обрабатывают 5,1 г  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (полученным из 5,1 г  $\text{AgNO}_3$  и 1,6 г безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), отфильтровывают  $\text{AgCl}$  и избыток  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , обесцвечивают активированным углем и упариванием в вакууме досуха выделяют 1,6 г 4-(1'-этоксиметилэтил)-пирролидинкарбоновой-2 к-ты, т. разл. 170° (N-моноацетилметилэтиловый эфир, т. кип. 188–196°/25 мм). К 10,8 г  $\text{Ba(OH)}_2$  в 50 мл воды прибавляют 4 г 3-этоксикарбонил-3-хлор-5-(1'-этоксиметилэтил)-пиперидона-2, кипятят 1,5 часа, фильтруют, фильтрат нейтрализуют разб.  $\text{HCl}$ , обрабатывают  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (из 22 г  $\text{AgNO}_3$  и 9,2 г безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), отфильтровывают  $\text{AgCl}$  и избыток  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , пропускают в фильтрат  $\text{H}_2\text{S}$  для осаждения  $\text{Ag}_2\text{S}$ , фильтруют и упариванием фильтрата в вакууме выделяют 2,5 г 4-(1'-этоксиметилэтил)-пирролидинкарбоновой-2 к-ты (N-ацетилметилэтиловый эфир, т. кип. 154°/25 мм). К 15 г  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды прибавляют 3,5 г 3-хлор-3-этоксикарбонил-4-этоксикарбонилметил-5-изопропилипиперидона-2, кипятят 2 часа, охлаждают, центрифугируют полученную труднорастворимую  $\text{Ba}$ -соль, суспендируют в воде, разлагают разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , центрифугируют  $\text{BaSO}_4$ , фильтрат обрабатывают амберлитом IR-45 и упариванием при pH 2,5–2,8 выделяют 3-карбоксикарбонил-4-изопропилипирролидинкарбоновую-2 к-ту (DL-α-дигидро-алло-канювую к-ту), т. пл. 213° (разл.). 90 г  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 1500 мл воды растворяют при кипячении, прибавляют 20 г 3-хлор-3-этоксикарбонил-4-этоксикарбонилметил-5-(1'-этоксиметилэтил)-пиперидона-2, кипятят 2 часа и аналогично выделяют 1,5 г 3-карбоксикарбонил-4-(1'-этоксиметилэтил)-пирролидинкарбоновой-2 к-ты (II). Этерификацией II метиловым спиртом в  $\text{HCl}$  (к-те) получают сложный диметиловый эфир II, который при последующей обработке  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  дает 1 г N-этоксикарбонил-3-метоксикарбонил-3-метоксикарбонилметил-4-(1'-этоксиметилэтил)-пирролидина, т. кип. 165°/0,4 мм. I является аналогами канювой к-ты, обладают глостогонным действием и пригодны в качестве лекарственных препаратов и промежуточных продуктов для их получения.

С. Петров

5Л352. ТАКИОКА Мацуо, Фред Н. Ароуи витамин 20.10.59. хлорвин группа,

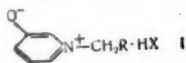
или др. кислоты аммонийные снижают нервы, и ны кипи ф-лы R. вежно а чаия (ш наряду Р-р 9,5 трия к 20 час., спирт-э X = Cl) дихлор- ривают прибав- труют т. пл. 1 49,3 г 4 пятия 8 труют (3-окси ме дос- стали: [R = C Сходны X, т. п 137–14 176; C 110°; л

133,5°; OH, В (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) новен 202–2 134–1 226–2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> СОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> СОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CONH ние, т CN, В = 2H<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>N (HX = 5Л35 5-ами Так сыйя При симе 21,2 г норм ставл остат р-р с

общей ф-лы  
алкоидные  
или алко-  
или угле.

ая группа  
производное  
карбоксиль-  
диональное  
и об-  
HNCN<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>  
конденса-  
ла. К р-ру  
е 3-бром-4-  
-2, кля-  
полненную  
пропуская  
полненную  
0,5%-ным  
ерез трубу  
удаления  
гидрокси-  
(1'-этокс-)  
кипятят  
е вязкого  
охлажде-  
охлажде-  
остав-  
продукт по-  
скуме до  
реакта от-  
15 мл во-  
из 5,1 г  
валот AgCl  
рованным  
ают 1,6 г  
2 к-ты, т.  
кип. 188-  
иваляют  
этил)-ши-  
фильтрат  
из 22 г  
ают AgCl  
H<sub>2</sub>S для  
ильтрат  
л)-пирро-  
афил, т.  
мл воды  
токсикар-  
т 2 часа,  
удно рас-  
ают разб.  
бавляют  
—2,8 вы-  
диноксид-  
бу), иглы.  
мл воды  
3-хлор-3-  
токсиме-  
алогично  
токсиме-  
Этерифи-  
получают  
иследую-  
обонил-3-  
(1'-эток-)  
I явля-  
источни-  
твенный  
х полу-  
Петров

5Л352. Некоторые N-арилметил-3-окси-пиридил-бетанины и их получение. Shapiro Seymour L., Freedman Louis, Weinberg Kurt, Certain N-aryl methyl-3-oxypyridyl betaines and process. [U. S. Vitamin & Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2909528, 20.10.50.—Соединения общей ф-лы (I) (R—винил, хлорвинил, оксипалилалкил, ацил, арил, карбамидо-группа, цианалкил, аминокетил, диалкиламиноалкил



или др. группы, X—галогид, остаток n-толуолсульфо-кислоты или бензолсульфо-кислоты) и их четвертичные аммониевые соединения, обладающие способностью снижать содержание сахара в крови и блокировать нервы, выделяющие адреналиноподобные в-ва, полученные кипячением 3-окси-пиридина (II) с производными ф-лы RCH<sub>2</sub>X в среде органич. р-рителя (преимущественно ацетонитрила или n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). В некоторых случаях (при R, содержащем —ОН или ацетокси-группу) наряду с I получают бифункциональные бетанины. Р-р 9,5 г II и 9,06 г метилхлорида в 50 мл ацетонитрила кипятят 8 час., охлаждают до 20°, оставляют на 20 час., осадок фильтруют, кристаллизуют из смеси спирт-этилацетат и получают I [R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, X = Cl] (Ia), т. пл. 139—141°. Р-р 9,5 г II и 6,25 г I, 3-дихлорбутана-2 в 50 мл n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH кипятят 20 час., упаривают при 15 мм, остаток растворяют в 12 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, прибавляют 120 мл эфира, оставляют на 2 часа, фильтруют и получают I (R = CH=CCl—CH<sub>3</sub>, X = Cl) (Ib), т. пл. 181—182° (из CH<sub>3</sub>OH-этилацетата). Р-р 9,5 г II и 19,3 г 4-бром-n-бутилацетата в 50 мл ацетонитрила кипятят 8 час., охлаждают, оставляют на 20 час., фильтруют от осадка (дибромгидрат N,N'-тетраметил-бис-(3-окси-пиридил)бетанина), фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток размешивают с этилацетатом, кристаллизуют из смеси спирт-этилацетат и получают I [R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—O—CO—CH<sub>3</sub>, X = Br] (Iv), т. пл. 94—96°. Сходным с Ia и Ib образом получают I (приведены R, X, т. пл. в °C): CH=CH<sub>2</sub>, Br, 97—99; CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, 137—140; CCl=CH<sub>2</sub>, Cl, 153—155; (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, Cl, 175—176; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, 125—128; гидрат основания, т. пл. 107—110°; n-Cl<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Cl, 184—185; гидрат основания, т. пл.

133,5°; CH<sub>3</sub>—O—CH<sub>2</sub>, Cl, 133,5; CH<sub>2</sub>OH, Cl, 139—144; CH<sub>2</sub>OH, Br, 122—124, основание, т. пл. 158—159°; CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Br, 115—143°; COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, 156—158; гидрат основания, т. пл. 74—78°; CH<sub>2</sub>COO-17-тестостерил, Br, 202—204; CH<sub>2</sub>COO-3-холестерил, Br, 178—210; COCH<sub>3</sub>, Cl, 134—136; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, 205—207; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3,4), Cl, 226—227; CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>3</sub>-n, Cl, 249—252; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2,4), Cl, 250—252; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>-n, Br, 235—237; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl-n, Br, 231—233; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br-n, Br, 235—237; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-n, Br, 235—237; COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-n, Cl, 253—254; CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, 205—210; CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl-n, Cl, 205, основание, т. пл. 265—267°; CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, 153—155; (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN, Br, 94—94; (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN, Cl, 119—121; CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, (HX = 2HBr), 218—222; CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (HX = 2HCl), 237—240; CH<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (HX = 2HCl), 154—162; CH<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (HX = 2HCl), 227—233. С. Окунь

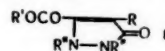
5Л353. Получение 2-метил-3-амино-4-алкоксиметил-5-аминотетрагидропиридина и их хлоргидратов. Найто Такэо, Нагасэ Осаму, Канаэ Мицуо. [Дайити сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2218, 11.04.57.—При каталитич. восстановлении 2-метил-3-амино-4-этоксиметил-5-циано-6-хлоридрина (22,5 ч.), 700 ч. CH<sub>3</sub>OH, 21,2 ч. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 300 ч. воды и 22,5 Ni Ренея при ~20° и нормальном давлении кол-во израсходованного H<sub>2</sub> составляет 7500 ч. Полученный продукт концентрируют, остаток обрабатывают спирт. р-ром HCl, удаляют NaCl, р-р обрабатывают ацетоном и получают 26,2 ч. дихлор-

гидрата гидрата 2-метил-3-амино-4-этоксиметил-5-аминотетрагидропиридина, т. пл. 129—132°.

5Л354. Получение производных пиразолидиндиона-3,5. Thiele Kurt, Kovatsits Máté, Weisz Imre. Eljárás helyettesített 3,5-dioxopirazolidinon származékok előállítására. [Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.], Венг. пат. 145483, 15.11.50.—Названные соединения получают конденсацией с замыканием цикла соответствующих производных N-карбалкоксигидразинов с эфирами жирных к-т ф-лы XCOCH<sub>2</sub>R (R—алкил, арилалкил, или арил, X—алкоксигруппа) в расплаве, или в инертном р-рителе, в присутствии щел. металлов, их гидридов, или алколюлятов. Смесь из 5,12 г N-карбатоки-N,N'-дифенилгидразина, 2,9 г эфира капроновой к-ты и 0,5 г Na нагревают 2 часа при 140°, прибавляют при 50° 100 мл воды экстрагируют эфиром и получают 1,2-дифенил-4-бутилпиразолидиндион-3,5. С. Розенфельд

5Л355. Способ получения 5-замещенных производных 2-амино-1,3,4-оксадиазолов. Swain Ansel P. Method of making 2-amino-5-substituted-1,3,4-oxadiazoles. [McNeil Labs, Inc.]. Пат. США 2883391, 21.04.59.—Соединения, обладающие способностью расслаблять скелетную мускулатуру, а также являющиеся противотуберкулезными средствами, получают р-цией гидразида алканкарбоновой к-ты, содержащей 1—18 атомов C с CNX (I) (X—галогид). Смесь 45 г этилбензоата и 50 мл 99%-ного гидразингидрата нагревают 30 мин. на паровой бане, оставляют на ~16 час., избыток гидразина и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из воды и получают гидразид бензойной к-ты (II), т. пл. 113—115°; р-р 20 г II в 150 мл CH<sub>3</sub>OH добавляют к р-ру I (X = Br) из 25,6 г Br и 7,8 г NaCN в CH<sub>3</sub>OH, кипятят, оставляют для охлаждения (до ~20°), нейтрализуют NH<sub>4</sub>OH, осадок отделяют, перекристаллизуют из CH<sub>3</sub>OH и получают 2-амино-5-фенил-1,3,4-оксадиазол, (III 2-амино-1,3,4-оксадиазол), т. пл. 250—252°, ацетат, т. пл. 223—224°. Аналогично получают производные III (приведены заместители в положении 5, и т. пл. в °C): 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 213—214; CH<sub>3</sub>, 185—186; H, 152—153; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 159—160; хлоргидрат, т. пл. 168—169°; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>, 158—159; циклогексил, 220—220,5; фурил-2, 223—224; CF<sub>3</sub>, 156—156,5. Л. Стекольников

5Л356. Некоторые эфиры 1,2-диарил-3-оксипиразолинов-5, замещенных в положении 4. Pinson Ellis Rex, Jr. Certain esters of 1,2-diaryl, 3-hydroxy, 4-substituted pyrazoline-5-ones. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2905694, 22.09.59.—Соединения общей ф-лы (I) (R—алкил или алкиленил с 1—5 атомами C, цикло-



алкил с 5—6 атомами C или аралкил с 7—8 атомами C; R'—алкил с 1—5 атомами C, алкоксил с 1—3 атомами C, фенил или фенил, замещ. алкилом или алкоксил с 1—3 атомами C; R''—фенил или фенил, замещ. Cl или алкилом, или алкоксил с 1—3 атомами C) получают р-цией 1,2-диарилпиразолидинов-3,5, замещ. в положении 4 группой R' с галоидангидридом к-ты общей ф-лы R'COX (R и R'—см. выше, X—галогид) в присутствии инертного р-рителя и органич. основания при 20°. В частности, патентуются 1,2-дифенил-3-о-толуилокси-4-бутилпиразолон (II), 1,2-дифенил-3-бензоилокси-4-бутилпиразолон (III), 1,2-дифенил-3-изобутирил-окси-4-бутилпиразолон (IV) и 1,2-дифенил-4-бутилпиразолинил-3-карбонат (V). Обладая свойствами ценных анальгетиков, жаропонижающих и противовоспалительных средств I значительно менее токсичны, чем известные производные пиразолидиндиона и могут применяться перорально в дозах 25—200 мг, внутримышечно и подкожно. Примеры. а) К р-ру 5 г 1,2-дифенил-4-бутилпиразолидиндиона-3,5

(VI) в 50 мл  $\text{CHCl}_3$  прибавляют 6,7 мл диэтиламина и р-р 2,48 мл о-толилхлорида в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  и размешивают 30 мин. при 20°. Смесь промывают разб.  $\text{HCl}$ , водой, сушат, упаривают  $\text{CHCl}_3$ , остаток растирают с петр. эфиром и получают 4,75 г II, т. пл. 95–96°. Аналогично получают из VI с бензилхлоридом III, т. пл. 115–116° (из бал.-петр. эф.); с изобутирилхлоридом IV, т. пл. 120–130° (из бал.-петр. эф.); с этилхлорформнатом V, т. пл. 65,5–67,5°. Аналогично получены соединения ф-лы I (указаны значения R, R' и R'')  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{n-CH}_3\text{-OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{n-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; циклопентенил,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{n-C}_8\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{n-изо-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{n-C}_8\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ; пентенил,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{n-C}_8\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , циклогексил,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . б) К р-ру 7,6 ч. Na в 200 мл абс. спирта прибавляют смесь 65 ч. диэтил-н-бутилмалоната и 55 ч. гидразобензола. Спирт медленно отгоняют, остаток нагревают 12 час. при 150°. Последние следы спирта отгоняют в вакууме, остаток растворяют в воде, подкисляют разб.  $\text{HCl}$ , причем выделившееся масло кристаллизуется при стоянии. Перекристаллизовывают из спирта и получают VI. Другие I, замещ. в положении 4, получают аналогичным путем. в) К смеси 80,3 ч. сахарозы, 13,2 ч. крахмала тапшочи и 6,5 ч. стеарата Mg прибавляют II с расчетом на получение таблеток, содержащих 100 мг II каждая. Аналогично получают таблетки с содержанием 25 мг и 100 мг III или IV. г) Смесь 17,5 г  $\text{CaCO}_3$ , 18,8 г ди-Са-фосфата, 5,2 г трисиликата Mg, 5,2 г лактозы, 5,2 г картофельного крахмала, 0,8 г стеарата Mg A, 0,32 г стеарата Mg B и 20 г III наполняют капсулы, содержащие 25 мг III каждая.

Ю. Вендельштейн

5Л1357. Способ получения третичных аминоалкилзамещенных тетразолов. Elpern Bill. Tertiary-aminoalkyl substituted tetrazoles and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2852515. 16.09.58. — Патентуются обладающие антифибрилаторным действием

соединения общих ф-л:  $\text{RCN}-\text{N}(\text{AR}')\text{N}=\text{N}$  (I) и  $\text{RC}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{AR}')$  (II) [R — фенил, замещенный фенил, циклогексил или тиенил (остаток тиофена), R' — диалкиламиногруппа, пиперидил, морфолинил или пирролидил, A — низший алкилен], их нетоксич. соли с к-тами и четвертичные аммониевые производные. I получены р-цией 5-R-тетразола с соединениями ф-лы R'AX (X — галоген). II получены р-цией 5-R-1-(2-хлорэтил)-тетразола (III) с R'H. 7,3 г 5-фенилтетразола (II) и 7,2 г хлоргидрата (XG)  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  суспендируют в 80 мл ацетона, прибавляют р-р 8,4 г NaOH в 7,5 мл воды, кипятят 1 час при перемешивании, добавляют 50 мл воды, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт упаривают и получают 7 г I [R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , A =  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ] XG, т. пл. 213,5–214° (из  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), йодметилат, т. пл. 234,5–240° (из воды). В сходных условиях получены I (приведены R, R', A, т. пл. XG и йодметилата в °C):  $\text{C}_6\text{H}_5$ , пиперидил,  $(\text{CH}_2)_2$ , 219–222,5, 170–173;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 126–127,5, 132–133,5;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4-морфолил,  $(\text{CH}_2)_2$ , 212,5–214, 221–221,5;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 165,5–167, 198,5–200; циклогексил,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 190–191,5, 206–207; 2-тиенил,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 211–212, 238–240; 3-тиенил,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 219,5–221, 234–235; 3-4-метилendioксифенил,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 229–231, 232 (разл.); 3-4-метилendioксифенил,  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ , 112–113,5, —; 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 224–225, 234–235. Навеску в 16,6 г 2-бензамидоэтанзола суспендируют в 47,6 г  $\text{SOCl}_2$ , оставляют при т-ре <40°, осторожно нагревают 3 часа при ~100°, упаривают в вакууме, осадок растворяют в 150 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$ , добавляют 100 мл 4%-ного р-ра  $\text{HN}_3$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают при 75°, упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 150 мл воды, нагревают 30 мин. при ~100°, экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , вытяжку сушат, упари-

вают и получают III (R = H) (IIIa), 2,4 г IIIa, 15 мл пиперидина и 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 3,5 часа, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в разб.  $\text{HCl}$ , р-р обесцвечивают активированным углем, сильно подкисляют, экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , вытяжку сушат, обрабатывают спирт. р-ром  $\text{HCl}$ , осадок промывают  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и получают 0,7 г XG II [R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' — пиперидил, A =  $(\text{CH}_2)_2$ ], т. пл. 213,5–215,5°. Л. Стекольников

5Л1358. Получение производных пириимидина. Erlenmeyer Hans. Verfahren zur Herstellung von neuen Pyrimidinen. [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 343406, 15.02.60. — Применимый как лекарственный препарат при нарушении обмена в-в и промежуточный продукт для получения 7-меркаптогваалол-(5,4-d)-пириимидинов 4,6-димеркапто-5-аминопириимидин (I) (содержащий в положении 2  $\text{NH}_2$ - или  $\text{SH}$ -группы) получают обработкой соответствующих производных 4,6-диокси-5-аминопириимидина (II — 4,6-диокси-5-аминопириимидин)  $\text{P}_2\text{S}_5$  в пиридине с последующим превращением полученного основания в соли органич. или неорганич. к-т. Р-р 50 г 2-меркапто-4,6-диоксипириимидина в 104 мл 2 н. NaOH разбавляют 400 мл воды, прибавляют при 5° 27 г  $\text{NaNO}_2$  и затем 300 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (перемешивание), осадок отделяют, растворяют в небольшом кол-ве NaOH, разбавляют водой до ~500 мл и осаждают 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 60–70°, 2-меркапто-4,6-диокси-5-нитропириимидин (III), выход 52 г, т. пл. 210° (разл.). Р-р 25 г III в разб. NaOH разбавляют водой до ~500 мл и прибавляют отдельными порциями  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (100°, перемешивание), горячий р-р фильтруют, подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отделяют 12 г 2-меркапто-4,6-диокси-5-аминопириимидина, т. возг. 265°, не разл. до 300°. 20 г III растворяют в 60 мл 2 н. NaOH, разбавляют водой до 1 л, прибавляют 80 г свежеприготовленного скелетного Ni (из 160 г сплава), кипятят 1 час, катализатор отделяют, фильтрат подкисляют 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5, оставляют на 12 час. для кристаллизации и получают 7,2 г (50%) II, т. возг. при 205°, разл. при 208°. 5 г II кипятят 6 час. с 15 г тонкоизмельченного  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 250 мл пиридина, высушенного KOH, горячий р-р выливают в 1 л холодной воды, выдерживают несколько часов при ~20°, фильтруют, фильтрат подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до сильнокислой р-ции, фильтруют, фильтрат концентрируют в вакууме до 0,5 объема, выдерживают 24 часа при 0° и получают 4,7 г I, т. пл. 180° (разл., из воды). Аналогично получают 2,4,6-тримеркапто-5-аминопириимидин, не разл. при 300° и сульфат 4,6-димеркапто-2,5-диаминопириимидина, в-во т. разл. 200°. К. Смирнов

5Л1359. Получение сульфамидов пириимидинового ряда. Schneider Otto, Urban René. Verfahren zur Herstellung eines neuen Sulfonamides der Pyrimidinreihe. [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швейц. пат. 340511, 15.10.59. — Соединения, обладающие бактерицидным и бактериостатич. действием, получают конденсацией 5-амино-2,4-диметилпириимидина (I) с азобензол- $\text{n,n}'$ -дисульфогалогенидом в присутствии в-в, связывающих к-ту с последующим восстановлением полученного  $\text{n,n}'$ -бис-[2,4-диметилпириимидил-(5)-аминосulfонил]-азобензола (II) в 5-сульфониламидо-2,4-диметилпириимидин (III). Р-р 150 г хлоргидрата (XG) ацетамидина в 150 мл воды и 262 г этоксиметил-ацетоксусного эфира прибавляют к р-ру 410 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 1200 мл воды, перемешивают 5–6 час. (~20°) и выдерживают 16 час. при 20°. Выделившееся масло экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт дважды промывают водой, р-ритель отгоняют и получают этиловый эфир 2,4-диметилпириимидинкарбоновой-5 к-ты (IV) (V к-та), выход 140 г, т. кип. 113–117/12 мм; V, т. пл. 152–153°. 19 г IV нагревают 16 час. при 100° в автоклав. с 15 г  $\text{NH}_3$  в 12 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 13 г амиды V, т. пл. 189–190°. Последний растворяют в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и прибавляют к р-ру  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (полученному из 4 г Na и 130 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). В смесь прибавляют по каплям 14 г  $\text{Br}_2$ , нагревают 10 мин. (100°), слабо подкисляют  $\text{CH}_3\text{-}$

COOH, вы-  
CHCl<sub>3</sub> и п-  
завого эф-  
к-ты (VI,  
пятят 5 ч  
ют CO<sub>2</sub>, п-  
ха и пол-  
т. пл. 180°  
ми порци-  
рида, вые-  
суха, ост-  
сырой II  
289°, 55,2  
воды и п-  
то Ni (с  
деляют; с  
III, кото-  
кол-ве N  
ют CH<sub>3</sub>C-

5Л1360.  
пириимид-  
и к-ту к-  
Ясуо, I  
бусики и  
получен  
бензолсу-  
наковые  
дизамещ-  
водород-  
ты или  
фокисл-  
последу-  
щей ф-  
раствор-  
р-р 10  
2 часа  
желтый  
воды и

ют CH  
11 г 4-  
кислот  
амиды  
оклаж-  
диазо-  
фата I  
воды,  
творя-  
филь-  
док о-  
2,8 г 4-  
амиды  
сульф-  
бавля-  
прил-  
вают  
лодес-  
зоний  
по ка-  
тата-  
16 ч  
пром-  
NaOH  
подк-  
мыва-  
амин-  
330°  
диаэ-



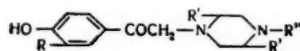
COOH, выпаривают досуха, остаток растворяют в  $\text{CHCl}_3$  и после отгонки р-рителя получают 15 г метилового эфира 2,4-диметил-5-пиридилкарбаминового к-ты (VI, эфир), т. пл. 102—103° (из ксилола). VI кипятят 5 час. с 45 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и 120 мл воды, насыщают  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  отделяют, фильтрат выпаривают досуха и получают 9 г I, т. пл. 107—108° (из бзл.), ХГ, т. пл. 180°. В р-р 11 г I в 150 мл пиридина отдельными порциями вносят 20 г азобензол-*n,n'*-дисульфоксида, выдерживают 10 час. при 70°, выпаривают досуха, остаток растворяют в разб. NaOH и осаждают сырой II прибавлением разб. HCl, выход 20 г, т. пл. 288°. 55,2 г II растворяют в 200 мл 1 н. NaOH и 100 мл воды и восстанавливают  $\text{H}_2$  в присутствии скелетного Ni (~20°, небольшое давление), катализатор отделяют, фильтрат нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и получают III, который для очистки растворяют в рассчитанном кол-ве NaOH, р-р обрабатывают углем и III осаждают  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{CO}_2$ , выход 48 г, т. пл. 237—239°.

К. Смирнов

51360. Способ получения производных (2'-аминопиридиназо-5')-бензолсульфокислоты. Танака Кунюки, Сукава Тосио, Мино Ясуси, Андо Ясуо, Иман Кинъити. [Такада якухин котэ кабусики кайся]. Японск. пат. 875 21.02.59.—Патентуется получение производных (2'-аминопиридиназо-5')-бензолсульфокислоты общей ф-лы (I) ( $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — одинаковые или различные, H, амино-, монозамещ. или дизамещ. амино-, окси- или меркаптогруппа или углеводородный остаток; А — остаток бензолсульфокислоты или бензолсульфамида диазотированием аминосульфокислот или аминосульфамидов бензольного ряда и последующим сочетанием с аминопиридинами общей ф-лы (II)). 8 г 2,4,6-триаминопиридина (III) растворяют в 2 л воды, приливают по каплям воды, р-р 10 г *n*-диазобензолсульфокислоты, размешивают 2 часа при 20°, отфильтровывают и промывают водой желтый осадок, растворяют при нагревании в 2 л воды и 7 г  $\text{NaHCO}_3$ , фильтруют, фильтрат нейтрализуют

приливают к р-ру 3,2 г 2,4-диамино-6-метилпиридина в 120 мл воды, размешивают 2 часа, оставляют 16 час. стоять, подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют при нагревании в р-ре 1 г  $\text{NaHCO}_3$  в 100 мл воды, фильтруют горячим, фильтрат подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отфильтровывают и промывают водой 4,2 г 4-(2',4'-диамино-6'-метилпиридиназо-5')-бензолсульфокислоты, т. пл. 322° (разл.). Диазораствор из 1,7 г IV приливают по каплям к р-ру 1,9 г сульфата 2,4-диамино-6-оксипиридина и 5 г ацетата Na в 370 мл воды, перемешивают 2 часа при 20°, оставляют 16 час. стоять, осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в 60 мл 1%-ного  $\text{NaHCO}_3$ , фильтруют, фильтрат подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отфильтровывают и промывают горячей водой 2,7 г 4-(2',4'-диамино-6'-оксипиридиназо-5')-бензолсульфамида, т. пл. 318—320° (разл.). Эти в-ва находят применение в медицине. С. Петрова

51361. Производные пиперазина. Dérivés de la pipérazine [H. Morren]. Бельг. пат. 556239, 26.02.60.—Соединения общей ф-лы (I) и их соли с минер. и органич. к-тами получают р-цией  $\alpha$ -хлор-3-Р-4-оксиацетофенона с 1- $\text{R}'$ -пиперазином [ $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{OH}$ ;  $\text{R}' = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}''$  — алкил с 1—3 атомами C, циклогексил, 2-оксиптил, 2-(2-оксиптокси)-этил, 1,3-бис-(диэтиламино)-изопропил или *n*-хлорбензилгидрил]. В качестве новых соединений патентуются I при значениях:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 2$ -оксиптил (II);  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 2$ -(2-оксиптокси)-этил (III);  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' = 2$ -оксиптил (IV);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$  (V);



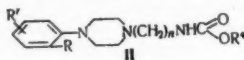
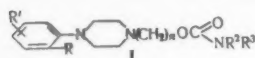
$\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}''$  — изопропил (VI);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}''$  — циклогексил (VII);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 2$ -оксиптил (VIII);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' = 2$ -оксиптил (IX);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 2$ -(2-оксиптокси)-этил (X);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = 1,3$ -бис-(диэтиламино)-изопропил (XI);  $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = n$ -хлорбензилгидрил (XII); исходные в-ва: 1-(2-оксиптил)-2,5-диметилпиперазин (XIII), 1-[2-(2-оксиптокси)-этил]-пиперазин (XIV) и 1-[1,3-бис-(диэтиламино)-изопропил]-пиперазин (XV). I успокаивает кашель, причем активность IV, VIII, IX и X достигает 150% таковой кодеина, а очень малая токсичность повышает их фармакологич. ценность. Примеры. а) К р-ру 0,5 моля  $\alpha$ -хлор-3,4-диоксиацетофенона в 500 мл безводн. ацетона прибавляют 0,5 моля 1-(2-оксиптил)-пиперазина, кипятят 2 часа, декантируют, к остатку прибавляют воду и подкисляют HCl. Фильтруют через уголь, концентрируют и прибавляют спирт. Осадок кристаллизуют из водн. спирта и получают с выходом 75% дихлоргидрат VIII (с 2 молями воды), т. пл. 195°. Другие соли VIII получают из основания и соответствующих к-т. б) К р-ру 0,15 моля  $\alpha$ -хлор-4-оксиацетофенона в 100 мл ацетона прибавляют при кипении р-р 0,15 моля XIV в 50 мл безводн. ацетона, кипятят 6 час., охлаждают, фильтруют, осадок кристаллизуют из спирта и получают с выходом 70% хлоргидрат III, т. пл. 106°. Аналогично примерам (а) или (б) получены (указаны полученное в-во, его соль и ее т. пл. в °C): II, хлоргидрат, 160; IV, дихлоргидрат, 228—230; V, дихлоргидрат, 241—243; VI, хлоргидрат, 180; VII, хлоргидрат, 215—217; IX, дихлоргидрат, 226—228; X, дихлоргидрат, нерезкая; XI, тетрахлоргидрат, нерезкая; XII, дихлоргидрат, 185. Исходный XIII получают р-цией окиси этилена с избытком 2,5-диметилпиперазина в водн. р-ре при 80°; выход 70%, т. кип. 126—127°/12 мм. Р-цией 2-(2-оксиптокси)-этанола с безводн. пиперазином в толуоле получают с выходом 72% XIV, т. кип. 130—132°/7 мм. Исходный XV, т. кип. 163—165°/12 мм, полу-



ют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отфильтровывают и промывают водой 11 г 4-(2',4',6'-триаминопиридиназо-5')-бензолсульфокислоты, т. пл. 332° (разл.). 1,7 г *n*-аминобензолсульфамида (IV) растворяют в 17 мл воды и 5 мл конц. HCl, охлаждают до 0°, диазотируют водн. р-ром 0,7 г  $\text{NaNO}_2$ , диазораствор приливают по каплям к р-ру 2,4 г сульфата III в 550 мл воды, затем 8 г ацетата Na в 40 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в р-ре 1,1 г KOH в 60 мл воды, через 16 час. фильтруют, фильтрат подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 2,8 г 4-(2',4',6'-триаминопиридиназо-5')-бензолсульфамида, желтый, т. пл. 327° (разл.). 1 г *o*-аминобензолсульфокислоты растворяют в 7,8 мл 1 н. NaOH, прибавляют 0,6 г  $\text{NaNO}_2$  в 3 мл воды, охлаждают до 0—5°, приливают по каплям к 5,8 мл 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , размешивают 1 час, диазоний отфильтровывают, промывают холодной водой и спиртом и сушат. Полученный диазоний растворяют в 50 мл холодной воды, приливают по каплям к р-ру 1 г сульфата III и 2 г безводн. ацетата Na в 200 мл воды, перемешивают 1 час, оставляют 16 час. стоять, желтый осадок отфильтровывают и промывают водой. Осадок растворяют в 1%-ном р-ре  $\text{NaHCO}_3$  при нагревании, фильтруют, горячий фильтрат подкисляют лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром 0,65 г 2-(2',4',6'-триаминопиридиназо-5')-бензолсульфокислоты, т. пл. 330° (разл.). Диазотируют 7,2 г сульфаниловой к-ты, диазоний растворяют в 500 мл воды, охлаждают до 0°,

чают с выходом 72% р-цией в толуоле 1,3-диэтиламино-2-хлорпропана с безводн. пиперазином в присутствии триэтиламина.

Ю. Вендельштейн  
5Л362. Производные пиперазина и их получение. Parcell Robert F. Piperazine derivatives and process for producing the same. [Parke, Davis & Co.] Пат. США 2836595, 27.05.58.—Описаны способы получения эфиров карбаминных к-т (КК), производных 4-фенилпиперазина общей ф-лы (I) ( $R = Cl, Br, алкокси-, алкил-, алкилмеркапто-, или алкилмеркаптогруппа с 1-5 атомами C, R' - (заместитель в положении 3 или 5 бензольного ядра) = Cl, Br, алкил, алкоксил, алкилмеркаптогруппа с 1-5 атомами C или H, R^2 и R^3 (одинаковые или разные) — алкилы или H, R^4 — низший алкил,  $n = 2-6$ ). I получают р-цией 4-фе-$



нил-1-пиперазиноалканолов (III) с эфирами или хлорангидридами КК в среде р-рителя, предпочтительно толуола (так как он образует азеотропные смеси с низкими температурами кипения), при  $t$ -ре 50–150°, и в тех случаях, когда исходным материалом являются эфиры КК, в присутствии алколюлятов металлов, напр. Al-изопропилата (IV). I получают также р-цией III с изоцианатами ф-лы  $R^5-N=CO$  ( $R^5$  — низший алкил), в среде тех же р-рителей, при 18–20°. II получают р-цией 4-фенил-1-( $\omega$ -аминоалкил)-пиперазинов (V) с эфирами хлормуравьиной к-ты, в среде толуола, при 20–100°. I, II и их соли с к-тами действуют подавляюще на центральную нервную систему, и применяются при лечении гипертонии или как противорвотные средства. Исходные III получают р-цией соответствующих N-фенилпиперазинов с окисью этилена или с реакционноспособными производными  $\omega$ -оксиданолов, напр. с метилакрилатом, этиловым эфиром  $\gamma$ -броммасляной к-ты, укусным эфиром 5-бромпентанола-1 (VI), и последующим восстановлением или гидролизом полученных продуктов. V получают конденсацией N-фенилпиперазинов с  $\omega$ -галогидозамещ. алкилтирилами, или амидами  $\omega$ -галогидозамещ. алкановых к-т, и последующим восстановлением продуктов конденсации. В охлажд. до 35–40° р-р  $\omega$ -аминотиофенолата Na, полученный смешением р-ров 500 г  $\omega$ -аминотиофенола в 600 мл  $CH_3OH$  и 168 г NaOH в 200 мл воды, прибавляют за 30 мин., при 75°, 492 г  $n-C_3H_7Br$ , размешивают еще 1 час., прибавляют 2 л воды и 1 л  $C_6H_6$ , бензольный слой отделяют, промывают разб. р-ром NaOH, упаривают, остаток перегоняют и получают  $\omega$ -пропилмеркаптоанилин (VII), т. кип. 97–99°/1 мм. Смесь 380 г VII, 203 г бромгидрата бис-( $\beta$ -бромэтил)-амина и 300 мл  $C_6H_5Cl$  кипятят 4 часа при перемешивании, отгоняют  $C_6H_5Cl$  с водяным паром, остаток сильно подщелачивают водн. р-ром NaOH, экстрагируют  $C_6H_6$ , вытяжку упаривают, остаток перегоняют и получают 1- $\omega$ -пропилмеркаптофенилпиперазин (VIII), т. кип. 124–127°/0,2 мм. Смесь 95 г VIII с 84 г VI, 70 г безводн.  $K_2CO_3$  и 400 мл ацетона кипятят 18 час. при размешивании, фильтруют, фильтрат упаривают при  $\sim 100^\circ$ , остаток растворяют в р-ре 10 г  $CH_3ONa$  в 700 мл  $CH_3OH$ , р-р снова упаривают, остаток растворяют в 500 мл  $C_6H_6$ , р-р промывают водой (2  $\times$  200 мл), упаривают, остаток перегоняют и получают 4- $\omega$ -пропилмеркаптофенил-1-пиперазиноэтанол IIIa, т. кип. 175–200°/0,1 мм. Р-р 25 г IIIa и 7 г  $C_6H_5NCO$  в 75 мл  $C_6H_6$  выдерживают 4 дня при 20–23°, упаривают при  $\sim 100^\circ$  и получают I ( $R = n-C_3H_7S, R^1 = R^2 = H, R^3 = C_2H_5, n = 5$ ), хлоридат (XI), т. пл. 160–161,5° (из смеси изо- $C_3H_7OH$  и эфира). Аналогично получают I (приведены  $R, R^1, R^2, R^3, n$ , т. пл. XI в °C):  $n-C_3H_7S, H, H, C_2H_5, 3, 153-160$ ;  $C_2H_5O, H, H, C_2H_5, 6, 97-99$ ;  $CH_3O, H, H, C_2H_5, 5, 153-154$ ;  $CH_3O, H, H, C_4H_9, 5, 137-138$ ;  $n-C_3H_7S,$

$H, H, C_2H_5, 4, 129-130$ ;  $CH_2=CH_2CH_2, H, H, H, 5, 150-151$ ; исходный (для синтеза первого из этих эфиров) 4- $\omega$ -пропилмеркаптофенил-1-пиперазинопропионат (IIIb) получают р-цией 95 г VIII и 37 г метилакрилата (16 час. при 0°), после чего к р-ру продукта р-ции в равном объеме эфира медленно прибавляют суспензию  $LiAlH_4$  в эфире (16 г на 1 л эфира), размешивают еще 30 мин., обрабатывают 17 мл воды, 11 мл 20%-ного р-ра NaOH в 59 мл воды, фильтруют и перегонкой в вакууме выделяют IIIb, т. кип. 175–190°/0,25 мм, т. пл. 59–62°. Кипятят смесь 34 г IIIa, 11 г этилового эфира КК и 85 мл толуола, отгоняют 20 мл предгона, прибавляют 2 г IV, отгоняют спирт в виде азеотропа, остаток разбавляют 500 мл  $C_6H_6$ , дважды извлекают р-р горячей водой, фильтруют, отделяют бензольный слой, упаривают его до 150 мл, разбавляют петр. эфиром, охлаждают, осадок отделяют и получают I ( $R = n-C_3H_7S, R^1 = R^2 = R^3 = H, n = 5$ ) т. пл. 92–93°. Аналогично получены I [приведены  $R, R^1, R^2, R^3, n$ , т. пл. I, т. пл. XI в °C]:  $C_2H_5O, H, H, H, 6, 114-113$ ;  $CH_3O, H, H, H, 3, 140-141$ ;  $CH_3O, H, H, CH_3, 3, 181-184$ ;  $CH_3O, H, H, C_2H_5, 3, 201-203$  (ДХГ);  $CH_3O, H, H, H, 5, 175-178$ ;  $Cl, H, H, H, 6, 93-94$ ;  $Cl, 3-Cl, H, H, 3, 170-171$ ;  $Cl, 3-Cl, H, H, 5, 132-134$ ;  $n-C_3H_7S, H, H, H, 3, 107-108$ ;  $CH_3O, H, H, C_2H_5, 2, 194-195$  (ДХГ);  $C_2H_5S, 5-Cl, H, H, 5, 155-156$ ;  $CH_2=CHCH_2, H, H, H, 5, 155-156$ . Р-р 59 г 1-(3-аминопропил)-4- $\omega$ -пропилмеркаптофенилпиперазина (Va) в 300 мл  $C_6H_6$  обрабатывают 30 мин. 11 г этилхлорформата в 40 мл  $C_6H_6$ , упаривают до 150 мл, охлаждают, разбавляют 4 объемами эфира, выделившееся масло размешивают (до кристаллизации) с эфиром, перекристаллизуют из смеси изо- $C_3H_7OH$  — эфир и получают XI IIa ( $R = n-C_3H_7S, R^1 = H, R^2 = C_2H_5, n = 3$ ), т. пл. 145–147°. Исходный Va, т. кип. 163–166°/0,25 мм, получают р-цией 118 г 4- $\omega$ -пропилмеркаптофенилпиперазина и 29 г акрилонитрила (3 дня при 20–23°) и далее, аналогично IIIb, восстановлением продукта р-ции  $LiAlH_4$ . Аналогично IIa получены II (указаны  $R, R^1, R^2, n$ , т. пл. XI в °C):  $n-C_3H_7S, H, CH_3, 3, 132,5-134$ ;  $n-C_3H_7S, H, C_2H_5, 3, 140-142$ ;  $n-C_3H_7S, H, C_2H_5, 4, 153,5-155$ ;  $n-C_3H_7S, H, C_2H_5, 4, 146-148$ ;  $n-C_3H_7S, H, C_2H_5, 5, 108-110$ ;  $n-C_3H_7S, H, C_2H_5, 5, 107,5-108,5$ ;  $n-C_3H_7O, H, CH_3, 5, 106-107$ ;  $n-C_3H_7O, H, C_2H_5, 5, 102-104$ ;  $n-C_3H_7S, H, CH_3, 5, 123-125$ ;  $CH_2=CHCH_2, H, CH_3, 5, 135-137$ . О. Черцов

5Л363. Гваяколат пиперазина. Gaïacolate de pipérazine. [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Франц. пат. 1211351, 16.03.60.—Гваяколат пиперазина (I), обладающий антисептич. и антигельминтным действием, получают р-цией гваякола (II) с пиперазином (III) в воде или в органич. р-рителе (толуол, ксилол). 2,58 г безводн. III в 7,44 г II растворяют при нагревании в 50 мл толуола, охлаждают, осадок отделяют, промывают толуолом, высушивают и получают 8 г I, т. пл. 100–101°. Л. Стекольников

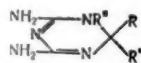
5Л364. Способ получения активных против пищестомиязы 1,4-замещенных пиперазинов. Ruschig Heinrich, Siedel Walter, Leditschke Heinrich, Schmidt-Barbo Dieter, Lämmler Georg. Verfahren zur Herstellung von gegen Schistosomiasis wirksamen 1,4-disubstituierten Piperazinen. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1057120, 29.10.59.—Соединения общей ф-лы (I) ( $R$  — хлор или бром,  $R'$  — алифатич.



ароматич. или гетероциклич. радикал,  $R'' = CH_3, C_2H_5$ , щел. металл или  $H, n = 0$  или 1 (получают р-цией соответствующих производных пиперазина с соединением ф-лы  $HOOC(R'')COOR''$  (II) или его реакцион-

носпособным производным с последующим омылением полученного продукта. К горячему р-ру 14,8 г фталового ангидрида в 100 мл  $C_6H_6$  прибавляют р-р 21,1 г 1-(3'-хлор-4'-метилфенил)-пиперазина, т. кип. 136–137°/0,5 мм, хлоргидрат, т. пл. 201°, в 50 мл  $C_6H_6$ , нагревают 1 час на паровой бане, охлаждают и получают 35 г I ( $R = Cl$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $R'' = H$ ,  $n = 1$ ), т. пл. 196°. Аналогично получают I (приведены  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$ ,  $n$  и т. пл. в °C): Cl, пиперидил, H, 1, —; Cl,  $CH_2H$ , 2, 145–146; Cl, CH,  $CH_3$ , O, 56–57; Cl, —, H, O, 298–299; Cl, —,  $C_6H_5$ ,  $C_2H_5$ , 2, 53–55; Br, CH, H, 2, 155–156; Cl,  $CH_2H$ ,  $CH_3$ , 4, 103–104; Cl,  $CH_2H$ , H, 3, 103. Ф. Райдес 51365.

**Дигидротриазины с антигельминтными свойствами.** Hitchens George H., Roth Barbara. Dihydrotriazines with anthelmintic properties. [Burroughs Wellcome & Co. (U.S.A.), Inc.]. Пат. США 2897116, 28.07.59. — Патентуются соединения общей ф-лы (I) ( $R$  и  $R'$  — низшие алкилы,  $R$  и  $R'$  вместе

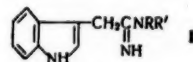


могут образовывать двухвалентные тетраметиленовые и пентаметиленовые радикалы;  $R''$  — 2,6-диметилфенил, 2-этилфенил или 2-бутилфенил) и их нетоксичные соли. I получают конденсацией замещ. анилина, кетона и дигидротриазина (II) в присутствии HCl. Свободные I неустойчивы (перегруппировываются в 2-амино-4-анилинодигидротриазины), поэтому они применяются преимущественно в виде солей. В частности, патентуются нетоксичные соли 2,4-диамино-1-(2',6'-диметилфенил)-6,6-циклопентаметилен-1,8-дигидротриазина-1,3,5 (III) (IV 2,4-диамино-1,6-дигидротриазин-1,3,5), 1-(2'-этилфенил)-6,6-циклопентаметилен-IV (V), 1-(2'-этилфенил)-6,6-циклопентаметилен-IV (VI), 1-(2'-этилфенил)-6-метил-6-н-пропил-IV (VII), 1-(2'-этилфенил)-6,6-диметил-IV (VIII). I активны против кишечных паразитов, особенно против остриц. Примеры. а) Смесь 12,1 ч. о-этиланилина (IX), 9 ч. II, 39 ч. ацетона и 9,94 ч. конц. HCl кипятят 20 час., охлаждают, осадок фильтруют, сушат, кристаллизуют из спирта и получают хлоргидрат VIII, т. пл. 209–211°. Аналогично кипячением 20 час. смеси 2,6-диметиланилина (X), II, ацетона и конц. HCl получают хлоргидрат 1-(2',6'-диметилфенил)-6,6-диметил-IV (XI), т. пл. 220° (из сп.). Аналогично получены (указаны реагенты, их кол-ва в вес. ч., условия р-ции, полученный продукт, его т. пл. в °C): о-бутиланилин, 18,6, II, 11,2, ацетон, 49 и конц. HCl, 12,4, кипячение 21 час, хлоргидрат 1-(2'-н-бутилфенил)-6,6-диметил-IV (XII), 191 (из сп.); IX, 12,1, II, 9, метилэтилкетон, 39 и конц. HCl, 9,94, 18 час. при 20°, хлоргидрат 1-(2'-этилфенил)-6-метил-6-этил-IV (XIII), 195–196 (из воды); X, 12,1, II, 9, метилэтилкетон, 40 и конц. HCl, 9,94, 72 часа при 20°, хлоргидрат 1-(2',6'-диметилфенил)-6-этил-6-метил-IV (XIV), 210 (из воды); IX, 48,4, II, 36, метил-н-пропилкетон, 160 и конц. HCl, 39,8, кипячение 20 час., хлоргидрат VII, 201–202, (из воды); IX, 12,1, II, 9, циклогексанон, 40 и конц. HCl, 9,94, кипячение 20 час., хлоргидрат V, 224 (из сп.); X, 12,1, II, 9, циклогексанон, 40 и конц. HCl, 9,94, кипячение 18 час., хлоргидрат III, 295 (из разб. сп.); IX, 12,1, II, 9, циклогексанон, 40 и конц. HCl, 9,94, кипячение 20 час., хлоргидрат VI, 224 (из разб. сп.). б) Смесь 300 г XI, 1050 г лактозы и 135 г кукурузного крахмала просеивают через сито 60 меш, увлажняют 100 мл 5%-ного гуммиарабика, просеивают через сито 20 меш, сушат и вновь просеивают. Прибавляют 15 г стеарата Mg, перемешивают и прессуют, получая таблетки по 500 мг, содержащие 100 мг XI. Аналогично, но с заменой лактозы сахарозой, получают таблетки по 1500 мг с 300 мг XI. в) Для получения сиропа к р-ру 2 г метилпарабена в 200 мл горячей дистил. воды прибавляют 50 г хлор-

гидрата III, 500 г сахарозы, 10 г лимонной к-ты, 500 мл воды и размешивают до растворения. Прибавляют 1 мл апельсиновой эссенции, 20 мг желтого красителя № 6, добавляют водой до 1000 мл и фильтруют. Чайная ложка (5 мл) сиропа содержит 250 мг хлоргидрата III. Аналогично получают элексир, заменяя воду равным объемом 95%-ного спирта и применяя хлоргидрат VI. Для определения активности I мышам, зараженным паразитами, вводят I 3 раза в сутки (300 мг/кг), подсчитывают число паразитов, выделенных в течение дня приема лекарства и следующих суток, подсчитывают число паразитов у умерщвленного животного и выражают активность I в % от соотношения числа выделенных паразитов к их общему кол-ву  $\times 100$ . Приведены активности в % патентуемых и ранее известных производных триазина: трихлоргидрата VIII 96; XI 95; XII 100; XIII 95; XIV 98; хлоргидрат VII 100; хлоргидрат V 100; хлоргидрат III 99; хлоргидрат VI 100; (ранее известные) хлоргидрат 1-(2'-метилфенил)-6,6-диметил-IV (XV) 34; 3'-метилфенил-изомер XV 40; 2',5'-диметилфенил-гомолог XV 29; 2'-метил-4'-хлорфенил-аналог XV 19.

Ю. Вендельштейн

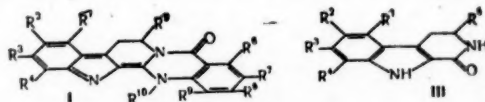
51366. Амидины ряда индола. Voegtl Walter. Amidines of the indole series. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2855398, 7.10.58. — Обладающие диуретич., антиэметич. и спазмолитич. действием соединения общей ф-лы (I) ( $R$  и  $R'$  — низшие алкилы или  $NR''$  — гетероциклич. радикал) и их нетоксич. соли с к-тами получены р-цией 3-индолацетонитрила (II) со спиртом



и HCl (газом) и последующим действием на выделенный хлоргидрат (XГ) этилового эфира 3-индолацетамидиновой к-ты (III) амина ф-лы  $HNRR'$ . В р-р 15,6 г II и 5 мл абс. спирта в 70 мл абс. эфира поштеноно при т-ре  $\sim 0^\circ$  пропускают HCl (газ) до привеса 4 г, выдерживают в рефрижераторе 1–3 дня, осадок отделяют, промывают эфиром и получают III, т. пл. 128° (разл.). К суспензии 5 г III в 16 мл абс. спирта прибавляют р-р 2 г диэтиламина в 8 мл абс. спирта, перемешивают при 25° до полного растворения и оставляют на 4 дня при той же т-ре в закрытом сосуде при периодич. встряхивании. Осадок отделяют, промывают спиртом и получают XГ I ( $R = R' = C_2H_5$ ) (Ia), т. пл. 260–261° (из  $CH_3OH$ -этилацетат). Аналогично получены XГ I, приведенные  $NR''$ , т. пл. XГ в °C: пирролидил, 270–272; 1-пиперидил, —; 1-н-метилпиперидил, —, 1-тетрагидрооксониол, —, 269–270° (из  $CH_3COOH$ -этилацетат). В сходных условиях получен I ( $R = R' = C_4H_9$ ), т. пл. 130–131° (из ацетона), XГ, т. пл. 155–157°.

В. Спирячев

51367. Производные индоло-[2,3-с]-хиначо-[3,2-а]-пиридина. Pachter Irwin J., Raffauf Robert F. Indolo (2,3-c) quinoxaline (3,2-a) pyridine derivatives. [Smith, Kline & French Labs.]. Пат. США 2858251, 28.10.58. — Синтез указанных соединений (I), которые в виде оснований, солей с к-тами и четвертичных солей применяются в качестве гипотензивного средства, состоит из следующих стадий: а) конденсации 3-карбоксихиперидона-2 (II) с замещ. в цикле солями фе-



нилдизазона по Япп-Клингману получают замещ. в фенильном радикале 3-фенилгидразоны 2,3-дикетопиперидина, которые при нагревании с  $HCOOH$  или полифосфорной к-той превращаются в производные



1-оксо-1,2,3,4-тетрагидропирид[3,4-b] индола (III); взаимодействие последних с эфирами замещ. радикалами  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^{10}$  антрапиловой к-ты в присутствии галогенных соединений фосфора приводит к I. Р-р 20 г этилового эфира II в 220 мл 5%-ного КОН оставляют при  $\sim 20^\circ$  на 24 часа, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , вносят 46 г  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и прибавляют при  $0^\circ$  диазоторатор, приготовленный из 14,4 г п-анизида (IV); получают 3-(4'-метоксифенил)-гидразон 2,3-дикетопиперидина (V). Р-р 9 г V в 80 мл 70%-ной  $\text{HCOOH}$  кипятят 2 часа; получают III ( $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$ ) (IIIa), т. пл. 276–278° (из сп.). Применяя вместо IV другие ароматич. амины, в близких условиях получают следующие III (указаны  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): Н, Cl, Н, Н, Н, 225–226 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Н, Н, Н, Н, Н, —; Н,  $\text{CH}_3$ , Н, Н, Н, —, Н, Н,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , Н, 236–238; Н, Н, Н,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , Н, —; Cl, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н, 214–215; Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н, Н, —; Н,  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O}$ , Н, Н, Н, —; Н, J, Н, Н, Н, 229–231 (разл., из бэл.); Br (или Н), Н, Н (или Br), Н, Н, —; Н, F, Н, Н, Н, —; Н,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ , Н, Н, Н, —;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , Н,  $\text{CH}_3$ , Н, —;  $R^2 + R^3$ -метилendioкси, Н, Н, —; Н, Н,  $\text{CF}_3$ , Н, Н, —; Н, Н, —; Н,  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ , Н, Н, Н, —. При взаимодействии этилового эфира 3-диметиламинометиллиндол-2-карбоновой к-ты с 1-нитропропаном в присутствии NaOH получают этиловый эфир 3-(2'-нитробутил)-индол-2-карбоновой к-ты, т. пл. 154–155°; р-ция последнего с  $\text{SnCl}_2$  приводит к III ( $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^5 = \text{C}_2\text{H}_5$ ), т. пл. 183–189°. Суспензию 1,2 г IIIa в смеси 20 г  $\text{PCl}_5$  и 0,6 г  $\text{POCl}_3$  кипятят 20 мин., прибавляют 1,8 г метилового эфира N-метилантрапиловой к-ты, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, остаток разбавляют ледяной водой, обрабатывают смесью  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , хлороформный р-р упаривают, разбавляют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , фильтруют и р-р упаривают; получают I ( $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = \text{H}$ ,  $R^{10} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^{11} = \text{CH}_3$ ) (Ia), т. пл.  $> 200^\circ$  (разл.). Р-р 5 г Ia в 100 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  насыщают газообразным HCl; получают хлоргидрат Ia, т. пл. 243° (разл.). К суспензии 60 г Ia в 2 л спирта прибавляют р-р 40 г винной к-ты в 1 л спирта, нагревают до кипения, разбавляют 1 л горячей воды и оставляют на 1 час при  $5^\circ$ ; получают тартрат Ia (VI), т. пл. 220–221° (гидрат; разл.). К р-ру 3,3 г Ia в 75 мл абс.  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 2 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  в 25 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и кипятят 10 час.; получают хлорбензилат Ia. В близких условиях получают следующие I (указаны  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ): Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Cl,  $\text{CH}_3$  (Ib),  $> 240$ ; Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н,  $\text{CH}_3$  (Ic), 195–196 (гидрат; разл.); Н,  $\text{CH}_3$ , Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Id), 223–225 (разл.); Н,  $\text{CH}_3$ , Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н,  $\text{CH}_3$  (Ie), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$ , 198; хлоргидрат (VII), т. пл. 238° (разл., из сп. или воды); йодметилат, т. пл. 208–210° (разл., из 70%-ного сп.); Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Ie), 178–179 (гидрат; из сп.); Н, Н,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (If), 240–243 (из бэл.-хлф.); Н, Н, Н,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ig), —; Cl, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ih), 251–252 (из хлф.); Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ii), —; Н,  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O}$ , Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Ij), —; Н, J, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Im), 224 (разл.); Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{изо-C}_6\text{H}_7$ , Н,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (In), —; Br (или Н), Н, Н (или Br), Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Io), —; Н, F, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н,  $\text{CH}_3$  (Ip), —; Н,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ , Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ip), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Cl, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ic), 186–188 (гидрат; разл.); Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $R^7 + R^8$  — метилendioкси, Н,  $\text{CH}_3$  (Ir), 270–275 (разл.); Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , Н,  $\text{CH}_3$  (Iy), 210–220 (разл.); Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  (If), 119 (гидрат; из гексана); Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ix), 162–163 (разл., из сп.); Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{COOCH}_3$ , Н,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Iu), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (Iv), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$  (Im), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  (Iu), —;  $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$  Н,

$\text{CH}_3$  Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ia), —; Н,  $R^2 + R^3$  —  $\text{OCH}_2\text{O}$  —, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Iao); Н, Н,  $\text{CF}_3$ , Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Ia), —;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , Н,  $\text{CH}_3$ , Н,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  (Iab), —; Н, Н, Н, Н, Н, Br, Н,  $\text{CF}_3$ , Н,  $\text{CH}_3$  (Iac), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{изо-C}_6\text{H}_{11}$ , Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Iad), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (Iae), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, олеил (Iae), —; Н,  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ , Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{CH}_3$  (Iaj), —; Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н, Н,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$  (Iaz), 180 (гидрат). Описано получение бромизоамила Iv (VIII), бензоата Ig, ацетата Ij (IX), малеата Iz и Ll, цитрата Im и Io, салицилата Ik, бромгидрата In, хлоргидрата Io и бромгексилата Ip. Р-р 5 г Ia в 100 мл 48%-ной HBr кипятят 8 час., охлаждают и разбавляют равным объемом воды; получают бромгидрат I ( $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^{10} = \text{CH}_3$ ) (X, основание XI), т. пл. 266–267° (разл., из водн. сп.). Аналогично из гидрата Iv получают бромгидрат I ( $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = \text{H}$ ,  $R^{10} = \text{CH}_3$ ) (XII), т. пл. 346° (разл., из 80%-ного сп.). Суспензию 4 г X в 75 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  кипятят 3 часа и упаривают в вакууме; получают бромгидрат I ( $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{OCOCCH}_3$ ,  $R^{10} = \text{CH}_3$ ) (XIII). Приведены состав и способ приготовления капсул, содержащих Ia, Ib, Ic–Ie, Iz–Ll, It–Iu, Iag, Iad, Iaj, гидрата Iae и Iaz, VII–XII, таблеток, содержащих Ia–Ic, Im–Il, Iab, Ia, XIII, и инъекционных р-ров, содержащих Ia, Vi.

А. Травин  
5Л368. Разделение  $\Delta^3$ -гексагидрооксбензоинденовой кислоты на оптические антиподы. *Nomine Gérard, Ceredé Jean. Procédé de dédoublement d'un acide  $\Delta^3$ -hexahydro benzoindénique hydroxylé. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1205651 4.02.60.* — Патентуется разделение 1 $\beta$ -окси-3-карбоксих-6-метокси-9 $\alpha$ -метил-1,2,3a,8,9,9a - гексагидро- $\Delta^3(2a)$ -бензо[е]индена (I), являющегося промежуточным соединением при синтезе экиленина и других стероидных гормонов, на оптич. антиподы при помощи L-(+)-трео-1-н-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (II). К 9 г р-цемич. I прибавляют 7,31 г II в 60 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , размешивают до растворения ( $\sim 30$  мин.), оставляют на 30 мин. при  $\sim 20^\circ$ , постепенно прибавляют 210 мл диэтилового эфира (III), оставляют на 1 час в темноте, фильтруют (фильтрат А), осадок обрабатывают дважды (20 мл и 15 мл) смесью  $\text{CH}_3\text{OH}$  и III (1:3,5) и высушивают над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; получают соль II с левовращающим I (IV), выход 64%, т. пл. 145–149° (полугидрат, из воды),  $[\alpha]_D^{20} -35^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Фильтрат А упаривают в вакууме, остаток растворяют в 60 мл воды, подкисляют 20 мл 1 н. HCl, оставляют на несколько минут, фильтруют, осадок обрабатывают водой (25 мл  $\times 3$ ) и высушивают в вакууме; получают правовращающий I, выход 88,5%, т. пл. 223–225° (из 80%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} +148^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К нагретому до 40–50° р-ру 7 г IV в 250 мл воды прибавляют 22,5 мл 1 н. HCl, оставляют на 1 час при  $\sim 20^\circ$ , фильтруют, осадок обрабатывают водой (25 мл  $\times 2$ ) и высушивают над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; получают левовращающий I, выход 86%, т. пл. 223–225° (из 80%-ного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{20} -120^\circ$  (с 1;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). При подщелачивании кислых маточных р-ров выделяют  $\sim 90\%$  взятого в р-цию II.

А. Травин  
5Л369. Способ получения метилового эфира 1-тиоциан-2,3,4-триацетил-D-глюкопиранурановой кислоты. Нитта Иосихиро, Куранари Масато [Тюгай сэйкю кабусики кайся]. Японск. пат. 910, 18.02.60. — При нагревании метилового эфира 1-бром-2,3,4-триацетил-D-глюкопиранурановой к-ты (I) с солями роданистого родной к-ты в органич. р-рителе при  $< 100^\circ$  получают метиловый эфир 1-тиоциан-2,3,4-триацетил-D-глюкопиранурановой к-ты (II). II пригоден в качестве промежуточного продукта синтеза противотуберкулезных препаратов. 6 г KSCN растворяют в 60 мл

ацетона, прибавляют 13,5 г I, нагревают и перемешивают 40 час. при 35–40°, охлаждают, отфильтровывают КВг, фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают водой, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакууме, растворяют в 40 мл  $\text{CHCl}_3$ , обрабатывают 0,5 г активированного угля, фильтруют, к фильтрату прибавляют 80 мл петр. эфира и отфильтровывают 8 г II, выход 62,5%, т. пл. 132–133° (из сн.),  $[\alpha]_D^{25} 32,3^\circ$  (в хлф.).

С. Петрова

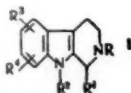
**51370. Способ получения хиназолинов.** Мураха-си Тосюсука, Хоринаэ Сигэки. [Осака дайгакутэ] Японск. пат. 2319 11.04.59.—Производные хиназолина получают нагреванием под высоким давлением СО с соответствующими производными индазолина в присутствии  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , органич. комплексных соединений Со, Со-мыла или  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в качестве катализаторов. Производные хиназолина пригодны в качестве промежуточных продуктов синтеза лекарственных препаратов. 2 г 2-фенилиндозола растворяют в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , прибавляют 0,2 г  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , загружают в автоклав из нержавеющей стали емк. 100 мл, вводят СО до давл. 150 атм, нагревают 2 часа при 200–230°, охлаждают, удаляют СО, отгоняют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , остаток обрабатывают 2%-ной едкой щелочью, отфильтровывают примеси и подкислением фильтрата  $\text{HCl}$  (к-той) выделяют 1,5 г (70%) 3-фенил-2,4-диоксотетрагидрохиназолина, т. пл. 275°.

С. Петрова

**51371. Получение новых производных пурина.** Schindler Walter. Verfahren zur Herstellung von neuen Purinderivaten. [J. R. Geigy A.-G.] Швейц. пат. 347193, 15.08.60.—Реакцией пурина (I), содержащего в положении 6 галойд- или алкилмеркаптогруппу с 2-(2'-аминоэтил)-индолем (II) при 130–135° получены производные I, обладающие цитостатич. активностью. 1,66 ч. 6-метилмеркапто-I и 3,2 ч. II нагревают в запаянной трубке 17 час. при 130–135°, охлаждают, испаряют меркаптан, остаток растирают с эфиром, осадок отделяют, промывают эфиром, дважды перекристаллизовывают из спирта и получают 6-[2''-индолил-(2')-этиламино]I, т. пл. 285–286° (разл.). Аналогично получают 6-[2''-(5'-оксиндолил-2')-этиламино]-I.

Ю. Белый

**51372. Новые производные тетрагидро-β-карболина.** Nouveaux dérivés de la tétrahydro β-carboline. [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.] Франц. пат. 1167659, 27.11.58.—Обладающие способностью регулировать деятельность центральной и автономной нервной системы соединения общей ф-лы (I) ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , циклогексилметил или тетрагидропиранилметил,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  или  $\text{H}$ ,  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$  или  $\text{H}$ ), их нетоксичные соли и четвертичные аммониевые соединения получены р-цией  $\text{R}'\text{X}$  ( $\text{X}$  — галойд, остаток

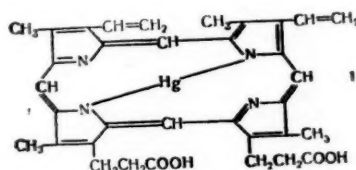


$\text{H}_2\text{SO}_4$  или сульфокислоты) с соответствующим производным тетрагидрокарболина; 2) р-цией  $\text{R}'\text{X}$  с производным 5–6-дигидрокарболина и последующим восстановлением образовавшейся четвертичной соли; 3) действием альдегида ф-лы  $\text{R}^2\text{CHO}$  на соответствующее производное триптамина. 3,72 г 3-метилтетрагидро-3,4,5,6-β-карболина, 3,55 г бромистого циклогексилметила, 1,1 г безводн.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 10 мл этандиола нагревают 24 часа в атмосфере  $\text{N}_2$  при перемешивании и т-ре 140–150°, охлаждают, прибавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром (50 мл × 2), экстракты соединяют, промывают 30 мл воды, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают. Остаток (5,2 г) растворяют в 100 мл эфира, перемешивают с 15 мл 1,34 н. р-ра  $\text{HCl}$ , осадок отделяют,

промывают эфиром (50 мл × 2), сушат и получают 5,75 г хлоргидрата I ( $\text{R} = \text{циклогексилметил}$ ,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ), т. пл. 244–246° (из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). В 8 г 3-циклогексилметил-5,6-дигидро-β-карболина и 6,4 г  $\text{CH}_3\text{I}$  растворяют в 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят 5 час., охлаждают, оставляют на ~16 час. в холодильнике, осадок отделяют, промывают 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , сушат в вакууме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получают 6,6 г 4-йодметилата 3-циклогексилметил-5,6-дигидро-β-карболина (II), т. пл. 255–256° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 8,2 г II растворяют в 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют 8,6 г  $\text{KOH}$ , кипятят 2 часа, охлаждают, оставляют на 24 часа, выпаривают в вакууме досуха, остаток подкисляют, добавляют р-р соды до pH 8–9, экстрагируют 1 мл эфира, экстракт сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 3,5 г I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{циклогексилметил}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ), т. пл. 169–170°.

Л. Стекольников

**51373. Способ получения комплексных рутинных солей гематопорфирина или протопорфирина.** Обяке Мисао, Сасаки Морие, Танака Кацугаро, Иидзима Нобору. [Дайити сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 1273, 11.03.59.—Применяемые в качестве лекарственных средств комплексные Hg-соли гематопорфирина ф-лы (I; II основание) или протопор-

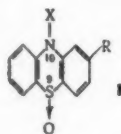


фирина (III) получают р-цией II или III или их сложных эфиров в органич. р-рителе с  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  и, в случае необходимости, последующим гидролизом сложных эфирных групп. 2 г II растворяют при перемешивании в 20 мл пиридина и 20 мл  $\text{CHCl}_3$ , прибавляют в течение 20 мин. к 1,6 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  в 10 мл пиридина или лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагревают 1 час при 60–75°, охлаждают, прибавляют 150 мл эфира, отфильтровывают I, промывают ацетоном и эфиром и сушат при 40°. 2,1 г диметилового эфира II растворяют в 50 мл  $\text{CHCl}_3$ , прибавляют в течение 20 мин. при 20° р-р 2 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$  в 40 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перемешивают 1 час, реакционную смесь промывают 4 раза 100 мл воды, хлороформный р-р упаривают на 75%, охлаждают, смешивают с 200 мл эфира, отфильтровывают и промывают эфиром диметилловый эфир I, 1,5 г этого эфира нагревают 1 час при 80–95° в 120 мл 0,5%-ного  $\text{KOH}$ , охлаждают, нейтрализуют 60 мл 1%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отфильтровывают I и промывают водой,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и эфиром и сушат при 40°. 2,1 г II растворяют в 150 мл 90%-ного ацетона, прибавляют в течение 1 часа при 20° и перемешивании р-р 1 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ , 30 мл ацетона, 6 мл воды и 3 капли лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , перемешивают 20 мин. и аналогично выделяют I.

С. Петрова

**51374. Способ получения производных фентанина.** Наканиси Митио, Ояке Такаси [Юситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2122, 2123, 9.04.59.—Пат. 2122. 10-диалкиламиноалкилпроизводные 9-окси фентанина общей ф-лы (I) ( $\text{R} = \text{алкил}$ ,  $\text{X} = \text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{A}-\text{Y}$ ) получают диалкиламиноалкилированием производных 9-оксифентанина общей ф-лы I ( $\text{R} = \text{алкил}$ ,  $\text{X} = \text{H}$ ), обработкой диалкиламиноалкилгалойдами общей ф-лы  $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{A}-\text{Y}$  ( $\text{R} = \text{алкил}$ ;  $\text{R}'$  и  $\text{R}'' = \text{низший алкил}$ ;  $\text{A} = 2$ -валентный алкилен с 2–3 атомами С;  $\text{Y} = \text{галойд}$  или группа сложного эфира карбоновой или сульфокислоты). I пригодны в качестве действующих на нервную систему лекарственных

ных средств. К суспензии 13 г 9-окси-3-метилфентиазина (II) и 2,5 г  $\text{NaNH}_2$  в 70 мл ксилола при кипении по каплям приливают 8 г 3-диметиламино-1-хлорпропана в ксилоле, по окончании р-ции охлаждают, выливают в разб.  $\text{HCl}$ , разделяют слои, водн. слой под-



щелачивают, извлекают  $\text{C}_6\text{H}_6$  и перегонкой выделяют 13 г 9-окси-10-(3'-диметиламинопропил)-3-метилфентиазина (III) (пикрат, т. пл. 212—213°). Аналогично из 13 г II и 2,5 г  $\text{NaNH}_2$  в 70 мл ксилола и 17 г *n*-толуол-сульфонического эфира 3-диметиламинопропилового спирта получают 12 г III. Пат. 2123. 10-[β-ди-(низший алкил)-аминоалкил]-фентиазины, пригодные в качестве лекарственных средств, получают нагреванием с водой 10-(низший алкинил)-фентиазинов с присоединением воды по двойной связи и образованием кетогруппы и последующим восстановлением в присутствии диалкиламина. 20 г 10-(2'-пропилил)-фентиазина растворяют в 270 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют 1,67 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3,35 мл воды и 1,67 г сульфата  $\text{Hg}$ , кипятят 1 час, прибавляют 0,84 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 8,4 мл воды, кипятят еще 2 часа, выливают в воду со льдом, нейтрализуют  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$ , получают 13 г 10-(пропанон-2'-ил)-фентиазина (IV), т. пл. 144°. 10 г IV растворяют в 35%-ном диоксановом р-ре  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , прибавляют 5 г  $\text{Ni}$ -катализатора, восстанавливают в автоклаве в течение 3 час. при 80°/70 атм  $\text{H}_2$ , отфильтровывают катализатор, отгоняют р-ритель и перегонкой остатка выделяют 8 г 10-(2'-диметиламинопропил)-фентиазина, т. кип. 175°/0,1 мм (хлоргидрат, т. пл. 22,2—22,3°).

С. Петрова

5Л1375. Получение 1,3-дизамещенных производных фентиазина. Nebky Jaromir, Kejha Jifi, Rádek Otto. Zprávy o přípravě 1,3-disubstituovaných fenothiazinů. Чехосл. пат. 91025, 15.07.59.—Соединения, применяемые в качестве промежуточных продуктов синтеза фармацевтич. препаратов, получают р-цией 3,5 дизамец. дифениламино с S при  $t$ -ре 150—200°, в присутствии  $\text{J}_2$ , в р-рителе или без него. Смесь 10 г 3,5-диметилдифениламина, т. пл. 54°, 3,25 г S и 0,35 г  $\text{J}_2$  нагревают 3 часа при 150—200°, охлаждают, перекристаллизуют из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают 1,3-диметилфентиазин, т. пл. 147°. Смесь 16,3 г 3-хлор-5-метилдифениламина, т. кип. 191—192°/11 мм, 5 г S, 0,2 г  $\text{J}_2$  и 17 мл *o*-дихлорбензола нагревают 4,5 часа при 180—185°, охлаждают, фильтруют, осадок промывают небольшим кол-вом  $\text{C}_6\text{H}_6$ , маточный р-р перегоняют, остаток растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , перекристаллизуют и объединяют с полученным ранее, повторно перекристаллизуют из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают 1-метил-3-хлорфентиазин, т. пл. 139—140° и незначительное кол-во 1-хлор-3-метилфентиазина, т. пл. 114°.

Ю. Белый

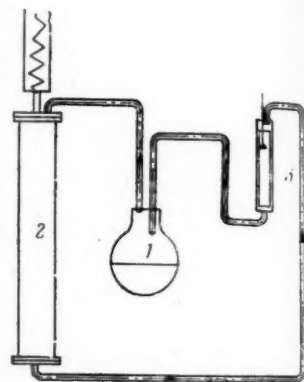
5Л1376. Получение 10-(1-метилпиперидил-3-метил)-фентиазина. Фудзин Коити, Окумура Кэнтаро, Арита Дзюньитиро, Йосикава Хироси, Ватанабе Хироюсу. [Танабе сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3381, 6.06.57.—Смесь 6 г фентиазина, 30 мл ксилола и 1,5 г  $\text{NaNH}_2$  кипятят 3 часа на масляной бане, р-р обрабатывают по каплям 10,2 г  $n$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}$  ( $\text{R} = 1$ -метилпиперидил-3) в небольшом кол-ве ксилола, кипятят 3 часа, охлаждают, прибавляют ледяную воду, кислотный слой экстрагируют уксусной  $\text{K}$ -той,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -слой экстрагируют эфиром и получают 6 г 10-(1-метилпиперидил-3-метил)-фентиазина.

З. Т.

5Л1377. Способ получения производных ксантина. Stieglitz Ernst, Matz Manfred. Verfahren zur Herstellung von Xanthinderivaten. [Orzneimittelfabrik Krewel-Leuffen G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1064066, 4.02.60.—Обладающие ценными фармакологич. свойствами производные ксантина (I ксантин) получают р-цией 1,3-3,7- или 1,7-диалкил-1, содержащих в положении 7,1 или 3 радикал  $\text{CH}_2\text{CHONCH}_2\text{X}$  ( $\text{X}$  — галогид) с цианидом щел. металла в подходящем р-рителе, 2,2 г  $\gamma$ -хлор- $\beta$ -оксипропилтеофиллина растворяют при нагревании в спирте, кипятят 2 часа с 1 г  $\text{NaCN}$ , после охлаждения осадок отделяют, суспендируют в небольшом кол-ве воды, фильтруют, осадок перекристаллизуют из разб. спирта и получают 7-теофиллин- $\beta$ -окси- $\gamma$ -бутиронитрил, т. пл. 200°.

И. Филанд

5Л1378. Способ выделения из лекарственного сырья чувствительных к щелочам алкалоидов. Bausch Sigfrid. Verfahren zur Gewinnung von alkaliempfindlichen Alkaloiden aus Drogen. [Ludwig Neumann & Co. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 972653, 27.08.59.—Описан способ извлечения алкалоидов в аппарате, состоящем из: а) кипятильни-



ка 1, содержащего несмешивающийся с водой р-ритель ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и т. п.); б) снабженного обратным холодильником экстрактора 2, в который помещают смоченный р-ром щелочи растительный материал, и в) снабженного мешалкой и кольцами Рагша поглотителя 3, в который помещают разб. р-р  $\text{K}$ -ты (см. схему). В процессе круговой экстракции алкалоиды задерживаются (в виде солей) в поглотителе 3 и отделяются таким образом от хлорофилла, смол и других загрязнений, которые вместе с р-рителем поступают в кипятильнику 1. Напр., 1 кг листьев белладонны смачивают известковым молоком [состава 25 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 200 мл воды] до образования рыхлой массы и помещают в экстрактор 2. В поглотителе 3 помещают 200 мл 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После 16-часовой непрерывной экстракции хлороформом распределение алкалоидов в различных частях аппарата выражается следующими величинами: 94,4% в поглотителе 3, 2,3% в кипятильнице 1 и 3,3% в экстракторе 2. Степень чистоты алкалоидов в поглотителе 3 равна 81,5%.

А. Травин

5Л1379. Новые алкалоиды. Nouveaux alcaloïdes. [Soc. An. Oletta]. Бельг. пат. 555059, 12.02.60.—Патентуются имеющие фармацевтич. значение алкалоиды, выделенные из *Gabunea*, в частности из разновидности *Gabunea eglandulosa*: алкалоид с т. пл. 131° и ИК-спектром, идентичным с таковым известного алкалоида воакангина, выделенным из *Voacangina*; алкалоид с т. пл. 158°, не обнаруживающий в ИК-свете полосы  $\text{NH}—\text{OH}$  при 3  $\mu$ , но обнаруживающий полосу  $\text{CO}$  в области 5,65  $\mu$ ; алкалоид с т. пл. 265°, резко обнаруживающий полосу  $\text{OH}—\text{NH}$  при 3  $\mu$  и двойную полосу  $\text{CO}$  при 5,8—5,9  $\mu$  (приложены 3 графика). При мер. Измельченное растение обрабатывают несколько часов 20%-ным р-ром  $\text{NH}_3$  или 10%-ным р-ром соды или смесью 5%-ного р-ра соды и 5%  $\text{NaOH}$  30° Вё. Экстрагируют эфиром,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  или этилацетатом. Полученный экстракт обрабатывают 5%-ной водн. минер. или органич.  $\text{K}$ -той и осаждают алкалоиды из кислого

р-ра по  
смесь ал  
рез кол-  
с возра  
смесью  
и чисты  
с т. пл.  
тем вых  
наконен  
265°. См  
стализи  
фиксаци  
вымыва  
5Л1380  
из раст  
alkaloid  
gyészeti  
акстрак  
подщел  
вующий  
тич. уг  
бутанол  
Datura  
16 час)  
в вакуу  
7,8—8 м  
к экстр  
50%-но  
(2 × 10  
р-ры о  
вают р  
10 мл  
вают, к  
кол-во  
конц. и  
чают 1  
которые  
получа  
р-ра по  
Описан  
nium ч  
5Л138  
hydrat  
1.03.60.  
алкил  
арил),  
и как  
ветств  
лозам  
ним  
103 г  
 $\text{CH}_3\text{OH}$   
пинон  
остатк  
но из  
няют,  
чают  
96°/0,0  
гидрос  
ратид  
подщел  
ляют,  
(82%  
1,539,  
чают  
 $n_D^{20}$   
105/0,



сантина.  
erfahren  
mittelfab-  
106/106,  
свойст-  
получают  
в поло-  
галонд)  
ле. 2,2 г  
при па-  
N, после  
неболь-  
гализо-  
ллин-β  
Филлад  
из сырья  
ausch  
empfin-  
& Co.  
Описан  
тоящем



смор и  
е по-  
белла-  
на 25 г  
й мас-  
поме-  
непре-  
е ал-  
кается  
2,3%  
нь чи-

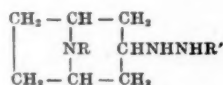
равин  
[Soc.  
уютс.  
выде-  
Га-  
спект-  
да воа-  
т. пл.  
—ОН  
бласти  
ющий  
при  
мель-  
часов  
или  
экстра-  
Полу-  
минер-  
целого

р-ра подщелачиванием 20%-ным  $\text{NH}_3$ . Полученную смесь алкалоидов растворяют в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , пропускают через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымывают  $\text{C}_6\text{H}_6$ , смесями  $\text{C}_6\text{H}_6$  с возрастающими кол-вами ацетона, чистым ацетоном, смесями ацетона с возрастающими кол-вами  $\text{CH}_3\text{OH}$  и чистым  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Сначала  $\text{C}_6\text{H}_6$  вымывает алкалоид с т. пл. 158°, который кристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; затем вымывается алкалоид с т. пл. 131° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и, наконец, чистый ацетон вымывает алкалоид с т. пл. 265°. Смесь алкалоидов можно разделить также кристаллизацией из соответствующих р-рителей или фиксации на новообменных смолах с последующим вымыванием.

**51380.** Способ извлечения тропановых алкалоидов из растений. László Szilávik. Eljárás tropanvázak alkaloidok kinyerésére növényi részekből. [Alkaloida Vegetetzi Gyár]. Венг. пат. 145997, 15.02.60.—Водный экстракт частей растений концентрируют, концентрат подщелачивают и алкалоиды экстрагируют несмешивающимися с водой алифатич. спиртами или ароматич. углеводородами, или их смесями, напр. смесью бутанол- $\text{C}_6\text{H}_6$ . 1000 кг измельченных стеблей и листьев *Datura metel* экстрагируют водой (противотоком, 16 час), полученный экстракт (6000 л) концентрируют в вакууме до 600 л, подщелачивают  $\text{NaHCO}_3$  до pH 7,8—8 и экстрагируют 600 л смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -бутанол (7:3); к экстракту прибавляют 30 л воды, подкисляют 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 3—4, прибавляют 20 л воды и (2 × 10 л) подкисленной воды; объединенные кислые р-ры осветляют активированным углем, подщелачивают р-ром  $\text{NaHCO}_3$  до pH 7,5—8 и экстрагируют 10 мл  $\text{CHCl}_3$ , затем (3 × 5 л)  $\text{CHCl}_3$ , экстракт упаривают, остаток (~2,5—3 кг) растворяют в 3-кратном кол-ве ацетона, подкисляют при охлаждении до <10°, конц.  $\text{HCl}$  до pH 3—4; оставляют на 24 часа и получают 1000—1200 г неочищ. бромгидрата скополамина, который перекристаллизовывают из 900 мл воды и получают фармакопейный препарат; из маточного р-ра получают дополнительно 150—200 г скополамина. Описано получение гиосциамина из *Datura Stramonium* var. *Gigas* L.

С. Розенфельд

**51381.** Тропилидразины. Biel John N. Tropyl hydrazines. [Lakeside Labs, Inc.]. Пат. США 2927111, 1.03.60.—Соединения общей ф-лы (I) ( $\text{R} = \text{H}$ , низший алкил или арилалкил,  $\text{R}' = \text{H}$ , низший алкил, арилалкил, арил), применимые при лечении психич. расстройств и как антишоковые средства, получают р-цией соот-



ветствующего нортропина-3 с гидразином или мочазмем. гидразином с последующим восстановлением полученного 3-нортропидгидразона. К р-ру 103 г 85%-ного гидразингидрата в 400 мл кипящего  $\text{CH}_3\text{OH}$  вводят в течение 12 час. 77 г бромгидрата тропина в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят 2 часа,  $\text{CH}_3\text{OH}$  отгоняют, остаток растворяют в воде, подщелачивают и повторно извлекают тетрагидрофураном. Вытяжки объединяют, сушат безводным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , перегоняют и получают 33 г (62%) 3-тропилиденилгидразина (II), т. кип. 96°/0,03 мм,  $n_D^{20}$  1,543, 8,0 г  $\text{LiAlH}_4$  в 250 мл тетрагидрофурана прибавляют к р-ру 35,2 г II в 150 мл тетрагидрофурана, кипятят при перемешивании 4,5 часа, подщелачивают 40%-ным  $\text{KOH}$ , органич. слой отделяют, сушат  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , перегоняют, и получают 29,3 г (82%) I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ), т. кип. 87°/0,04 мм,  $n_D^{20}$  1,539, хлоргидрат, т. пл. 245—246°. Аналогично получают I (приведены  $\text{R}, \text{R}'$ , т. кип. в °С/мм или т. пл. в °С  $n_D^{20}$  и т. пл. в °С дийодметилата):  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 105/0,04, 1,510, 223—224;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 125—132/

0,04, 1,5099, 206—207;  $\text{CH}_3$ , 2-морфоллинотил, 145/0,03, 1,5247, 207—208;  $\text{CH}_3$ , 4-метилпиперазинпропил, 172—174/0,08, 1,5227, —.

Ю. Белый

**51382.** Производные дигидрооксикодона. Lewenstein Mozes Juda. Dihydrohydroxycodone derivative. Пат. США 2907768, 6.10.59.—Патентуется способ получения устойчивых водорастворимых производных дигидрооксикодона (I), обладающих терапевтич. активностью. 31,5 г I растворяют в 800 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , добавляя при нагревании 8,31 г терефталевой к-ты, выпаривают и получают соединение  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ , т. пл. 230—265°.

Л. Стекольников

**51383.** Способ получения производных похимбана. Bardoneschi Roland, Muller Georges. Procédé de préparation de dérivés du yohimbane. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1189297, 1.10.59.—Патентуется способ получения алкалоидов ряда резерпина (I резерпин) восстановлением 3,4-дегидропроизводных этих алкалоидов Zn и воды.  $\text{HClO}_4$  в присутствии одного или нескольких р-рителей, растворимых в воде, и выделением известными способами в виде солей или оснований. В качестве р-рителей применяют ацетон, тетрагидрофуран, диметилформамид, спирт или диоксан или их смеси. В частности, патентуется восстановление перхлората 3,4-дегидрорезерпина (II), перхлората 3,4-дегидродезерпина (III), перхлората 3,4-дегидроресцицинамина (IV), и перхлората 3,4-дегидро-11-метилдезерпина (V). Примеры. а) К р-ру 5 г II, т. пл. 230°,  $[\alpha]_D^{20} -124^\circ \pm 5$  (с 0,5%; в воде, тетрагидрофуран), в смеси 50 мл тетрагидрофурана, 50 мл ацетона и 45 мл воды прибавляют 5 мл  $\text{HClO}_4$ , 55° Bé, 5 г Zn-пыли, размешивают, доводят в течение 10 мин. в токе  $\text{N}_2$  до кипения и кипятят 15 мин. при размешивании. Охлаждают, фильтруют от Zn, фильтрат выпаривают в вакуум при 20°, причем из остатка кристаллизуется перхлорат I, который фильтруют, промывают водой, и не высушивая, растворяют в 69 мл кипящего 60%-ного водн. ацетона, прибавляют 2 мл конц.  $\text{NH}_3$ , через 2—3 мин. охлаждают и выдерживают во льду 15 мин. Фильтруют, промывают 4 × 10 мл 60%-ного водн. ацетона, сушат при 90° и получают 3,4 г I, т. пл. 297—298°,  $[\alpha]_D^{20} -124^\circ \pm 3$  (с 1%; хлф.), выход 76%. Выпариванием маточных р-ров досуха получают смесь изо-I и I, который очищают, дегидрируют в дегидро-I и снова восстанавливают. Аналогично из III, т. пл. 214°,  $[\alpha]_D^{20} -50^\circ \pm 3$  (с 1%; 45%-ный водн. тетрагидрофуран) получают чистый дезерпин с выходом ~75%; IV, т. пл. 190° ± 2,  $[\alpha]_D^{20} -116^\circ \pm 3$  (с 1%; 45%-ный водн. тетрагидрофуран) восстанавливают в чистый ресцицин, выход 79%. Аналогичные результаты получают восстановлением II Zn-пылью в водных ацетоне, диметилформамиде, диоксане, спирте или тетрагидрофуране. б) К смеси 480 мг V, 10 мл ацетона, 10 мл тетрагидрофурана и 10 мл р-ра 0,5 мл 65%-ной  $\text{HClO}_4$  в 9,5 мл воды прибавляют 500 мг Zn-пыли, в течение 15 мин. доводят до кипения, выливают в лед, подщелачивают  $\text{NH}_3$  и экстрагируют метилхлоридом. Экстракт сушат, выпаривают досуха, остаток растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют разб.  $\text{HNO}_3$ , кристаллы нитрата обрабатывают  $\text{NH}_3$  и получают 300 мг 11-метилдезерпина, т. пл. 275°,  $[\alpha]_D^{20} -132^\circ \pm 10$  (с 0,25%; хлф.). Исходный V получают циклизацией с помощью  $\text{POCl}_3$  17а-метоксип-16β-метоксикарбонил-11-метил-18β-(3', 4', 5'-триметоксибензильокси)-3-оксо-2, 3-секо-20а-нохимбана, кристаллизацией продукта р-ции из этилацетата и превращением в перхлорат.

Н. Эвергетова

**51384.** Четвертичные соли гармана, McLamore William M. Quaternary salt derivatives of harman. [Chas. Pfizer & Co.]. Пат. США 2819997, 2819998, 2820040, 14.01.58.—Патентуются понижающие кровяное давление производные гармана (1-метил-β-карболина) и 1,2,3,4-тетрагидрогармана ф-л (I, II), где  $\text{R} = \text{COR}'$  [ $\text{R}'$  — алкокси- или алкиленоксигруппа с ≤ 6 атомами



растворяют в 50 мл  $C_6H_6$ , прибавляют р-р 14 г хлорангидрида 3,5-динитробензойной к-ты (VI) в 50 мл  $C_6H_6$  и 15 мл безводн. пиридина, нагревают при 40° 30 мин., промывают, упаривают в вакууме досуха, остаток обрабатывают 20 мл эфира, отфильтровывают 0,72 г 3,5-динитробензоата непрореагировавшего IIIa, р-р упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в смеси  $C_6H_6$ -петр. эфир (1:3), хроматографируют на  $Al_2O_3$ , вымывают смесью  $C_6H_6$  + петр. эфир (1:1) и получают (после кристаллизации из гексана) 0,6 г 3,5-динитробензоата IIa, т. пл. 140° (разл.),  $[\alpha]^{20}_D +49^\circ \pm 2$  (с 1%; бал.),  $\lambda$ (макс.) 265 мμ (ε 17700). Аналогично получают IVa, т. пл. 97–98°, затем 125° (из  $C_6H_6$ -сп. 1:5),  $[\alpha]^{20}_D +71^\circ \pm 2$  (с 2; бал.),  $\lambda$ (макс.) (безводж.) 265–270 мμ (ε 16000). Р-р 0,8 г IIIb в 1,2 л эфира в присутствии следов гидрохинона облучают 1 час 20 мин. при 0° в атмосфере  $N_2$ , прибавляют 1 мл пикратового ангидрида и упаривают в вакууме досуха. Операцию повторяют еще 4 раза, полученные 5 остатков объединяют, растворяют в 100 мл  $C_6H_6$ , кипятят 30 мин. в атмосфере  $N_2$ , прибавляют 20 мл  $CH_3OH$  и 20 мл 20%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , оставляют на 15 мин. при ~20°, промывают водой, сушат, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 30 мл  $C_6H_6$ , прибавляют р-р 22 г VI в 50 мл  $C_6H_6$  и 20 мл безводн. пиридина, нагревают при 40° 20 мин., прибавляют 70 мл воды, фильтруют, фильтрат промывают последовательно р-ром  $NaHCO_3$ , водой, 1 н. р-ром  $HCl$ , водой, р-ром  $NaHCO_3$ , водой, сушат  $MgSO_4$ , упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 50 мл  $C_6H_6$ , оставляют на ~12 час. при 60° в атмосфере  $N_2$ , охлаждают, хроматографируют на 80 г  $Al_2O_3$ , вымывают  $C_6H_6$ , упаривают до объема 10 мл, прибавляют 100 мл эфира, замораживают и отфильтровывают 2,1 г IVb, т. пл. 155–160° (разл.),  $[\alpha]^{20}_D -26^\circ \pm 2$  (с 1; бал.),  $\lambda$ (макс.) 265 мμ (ε 18350) (из мат. р-ров получают еще 0,6 г IVb). К р-ру 3 г динитробензоата IIa в 30 мл  $C_6H_6$  прибавляют 20 мл 20%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , оставляют на 3 часа при 20°, р-р промывают водой до нейтр. р-ции, сушат  $MgSO_4$ , упаривают в вакууме досуха и получают IIa в виде масла, 1,5 г IVb суспендируют в 50 мл эфира, прибавляют 5 мл  $CH_3OH$  и 10 мл 20%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , оставляют на 4 часа при ~20°, промывают 20 мл воды, сушат, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют при 45° в 6 мл  $CH_3OH$ , содержащего следы гидрохинона, прибавляют воду до помутнения р-ра, оставляют на 1 час. при 0°, фильтруют и получают 0,48 г IIb, т. пл. 110° (разл.),  $[\alpha]^{20}_D +41^\circ \pm 2$  (с 1;  $CH_3OH$ ),  $\lambda$ (макс.) 267 мμ (ε 18300). Р-р 1,12 г IVa в 30 мл  $C_6H_6$  нагревают 15 час. при 60° в атмосфере  $N_2$ , упаривают в вакууме досуха, остаток смешивают с 10 мл эфира, кристаллизуют при 0°, отфильтровывают 0,74 г неизмененного IVa, фильтрат упаривают в вакууме досуха при 0°, остаток смешивают с 5 мл эфира и 5 мл спирта, оставляют на 1 час при -10°, снова отфильтровывают 0,14 г IVa, к фильтрату прибавляют ледяную воду, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат, упаривают в вакууме при 0°, остаток растворяют в петр. эфире, хроматографируют на  $Al_2O_3$ , вымывают смесью  $C_6H_6$  + петр. эфир (1:4), упаривают в вакууме досуха при 0° и получают Va,  $[\alpha]^{20}_D +30^\circ \pm 4$  (с 2,4; бал.),  $\lambda$ (макс.) 263 мμ (ε 11000). Сходным путем получен Vb, т. пл. 171–172° (из  $C_6H_6$  + сп. разл.),  $[\alpha]^{20}_D +72^\circ \pm 4$  (с 0,5; бал.),  $\lambda$ (макс.) 265 мμ (ε 10600). К р-ру 0,5 г Va в 5 мл  $C_6H_6$  прибавляют 20 мл эфира, 5 мл  $CH_3OH$ , затем 5 мл 20%-ного р-ра КОН в  $CH_3OH$ , оставляют на 4 часа при ~20°, промывают водой, сушат, упаривают в вакууме досуха при т-ре <10° и получают Ia, выход 95%. Сходным путем из Vb получен Ib, который после упаривания р-ра растворяют в 10 мл гексана, замораживают, отфильтровывают и получают с выходом 82% Ib, т. пл. 110°,  $[\alpha]^{20}_D +8^\circ \pm 4$  (с 0,5,  $CH_3OH$ ),  $\lambda$ (макс.) 253 мμ (ε 10000).

С. Окунь

51390. 11α-гидроксигирование стероидов при помощи *Sporotrichum*. Meister Peter D., Weint-  
raub Adolph. 11α-hydroxylation of steroids by *Sporotrichum*. [The Upjohn Co.], Пат. США 2877162, 10.03.59.—Патентуется 11α-гидроксигирование стероидов с 22 атомами С из ряда прогнана и андростана путем контакта последних с культурой микроорганизмов из рода *Sporotrichum* при аэрации со скоростью 0,5–2 л воздуха на 100 л среды в 1 мин. При увеличении скорости аэрации до 5–15 л в стероидах претгенового ряда наблюдается одновременная дегградация боковой цепи в положении 17, сопровождаемая образованием соответствующих 11α,17-диоксипроизводных. К 100 л среды, содержащей 1% технич. глюкозы и 2% кукурузного отвара (с 60% сухого остатка), подшоченной 25%-ным р-ром  $NaOH$  до pH 5, прибавляют 400 мл свиного сала, содержащего ~1% октадеканолола, стерилизуют 45 мин. при давл. ~1,4 атм, вносят 6 л 24-часовой культуры *S. sulfurescens*, размешивают 24 часа при 200 оборотах в скорости аэрации 2 л воздуха в минуту, прибавляют р-р 16 г 1-дегидрометилтестостерона (I) (содержащего 9% метилтестостерона) в 200 мл абс. спирта, ферментируют 24 часа, фильтруют, мицелий промывают ацетоном (12 л × 2) и  $CH_2Cl_2$  (12 л × 2), фильтрат извлекают последовательно  $CH_2Cl_2$  (24 л), смесью ацетона и  $CH_2Cl_2$  (48 л), полученной при промывании мицелия, и  $CH_2Cl_2$  (24 л × 2), объединенную вытяжку промывают 12 л 2%-ного р-ра  $NaHCO_3$  и 24 л воды, высушивают  $Na_2SO_4$ , упаривают досуха, остаток (330 г) растворяют в 780 мл  $C_6H_6$  и хроматографируют на  $Al_2O_3$ ; получают 4,03 г 11α-окси-I (II), т. пл. 250–253° (из  $CH_3OH$ -этилацетата),  $[\alpha]^{20}_D -33^\circ$  (в хлф.). В близких условиях, применяя культуру *S. sulfurescens* из 1-дегидротестостерона (III), метилтестостерона (IV), Δ<sup>4</sup>-прегненидиол-17α,21-диона-3,2 (V), прегнадиол-17α-диона-3,20 (VI), прегнадиол-3α,17α-она-20 (VII), прегнадиол-3β,17α-она-20 (VIII), прегнадиол-3β,20 (IX), аллопрегнадиол-3,20 (X), 3-кетобиснор-Δ<sup>4</sup>-холенола-22 (XI) и 3-кетобиснор-Δ<sup>4</sup>-холеновой к-ты (XII) получают соответственно: 11α-окси-III (XIII), выход 1,844 г (из 3 г III), т. пл. 174–175,5° (из хлф.-эф.),  $[\alpha]^{20}_D -7^\circ$  (с 1; хлф.); 11α-окси-IV, выход 5,1063 г (из 10 г IV), т. пл. 154–156°; 11α-окси-V, выход 16,08 г (из 25 г V), т. пл. 205–210°; 11α-окси-производные VI–XII. В условиях, описанных при получении II, но при скорости аэрации 10 л воздуха на 100 л среды в 1 мин. из VI, VII, VIII, IX и X получают соответственно 11α,17α-диокси-5β-андростан-3,3α,11α,17α-триокси-5β-андростан, 3β,11α,17α-триокси-5β-андростан (XIV), XIV и 17α-окси-5α-андростан-3. Применяя культуру *S. sulfurescens* при скорости аэрации 0,5–20 л воздуха на 100 л среды в 1 мин., из 5β-андростандиона-3,17, андростандиола-3β,17β, 5β-андростандиола-3α,17α, Δ<sup>4</sup>-андростендиола-3β,17β, Δ<sup>4</sup>-андростендиона-3,17 и 5β-андростанол-17β-она-3 получают 11α-оксипроизводные перечисленных стероидных соединений. К 12 л среды, аналогичной описанной при получении II и содержащей 24-часовую культуру *S. bombycinum*, прибавляют 3 г Δ<sup>4</sup>-андростандиона-3,17 (XV) в 100 мл ацетона, ферментируют 24 часа при скорости аэрации 1 л/мин и обрабатывают, как указано при получении II; получают 11α-окси-XV (XVI), выход 1,153 г, т. пл. 212–214°,  $[\alpha]^{20}_D +86,5^\circ$  (с 1,01; хлф.). При р-ции XIII и XVI с  $(CH_3CO)_2O$  в пиридине получают соответственно 11α,17α-диацетокси-Δ<sup>4</sup>-андростандиенон-3, т. пл. 227,5–228°,  $[\alpha]^{20}_D +47^\circ$  (с 1; хлф.), и 11α-ацетокси-XV, т. пл. 195–197°,  $[\alpha]^{20}_D +112^\circ$ . В 12 л среды, содержащей в каждом литре 2 г  $(NH_4)_2SO_4$ , 1 г  $K_2HPO_4$ , 30 г технич. глюкозы, 0,01 г  $FeSO_4$ , 0,5 г  $MgSO_4$ , 0,3 г  $ZnSO_4$ , 0,5 г  $KCl$  вносят после стерилизации 24-часовую культуру *S. epigaeum*, ферментируют 24 часа при аэрации со скоростью 1 л/мин, прибавляют 3 г прогестерона (XVII) в 50 мл ацетона, ферментируют 48 час. при ~20° и тех же условиях аэра-



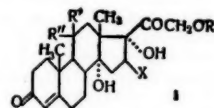


V,  $[\alpha]^{20D} + 49^\circ$  (с 1; хлф.),  $\lambda$ (макс.) 240 мμ (ε 14000). Смесь 1 г V, 20 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 8 мл  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и 0,8 мл пиридина кипятят 2,5 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ , упаривают в вакууме досуха, к остатку прибавляют 5 мл абс. спирта, нагревают до кипения, охлаждают, замораживают, отфильтровывают, промывают холодным  $\text{CH}_3\text{OH}$ , перекристаллизовывают из спирта в присутствии препятствующего окислению в-ва и получают 0,83 г VI, т. пл. 97–98°; очищ. VI, т. пл. 98–99° (из сп.),  $[\alpha]^{20D} - 102^\circ \pm 2^\circ$  (с 1; хлф.),  $\lambda$ (макс.) 236 мμ (ε 18900). К кипящей смеси 0,5 г VI, 10 мл тетрагидрофурана, 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 10 мл воды осторожно прибавляют при перемешивании в атмосфере  $\text{N}_2$  1,5 г  $\text{KOH}$ , кипятят еще 2 часа, охлаждают, замораживают, прибавляют 1,5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , упаривают в вакууме, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают водой, сушат, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют растиранием с охлаждением  $\text{CH}_3\text{OH}$ , отфильтровывают, промывают, перекристаллизовывают еще 2 раза из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 0,174 г Ia, т. пл. 109–110° (разл.),  $[\alpha]^{20D} + 15^\circ \pm 2^\circ$  (с 1; хлф.). Маточн. р-р от кристаллизации Ia разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают водой, сушат, упаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , прибавляют 2 мл пиридина, затем р-р 1 г хлорангидрида 3,5-динитробензойной к-ты в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают 30 мин. при 40°, прибавляют лед, отфильтровывают от осадка, промывают последовательно насыщ. р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , 1 н. р-ром  $\text{HCl}$ , водой, р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой, сушат, упаривают досуха, перекристаллизовывают из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) и получают 0,24 г динитробензоата Ia (с 1/3 моля  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), т. пл. 188–190°,  $[\alpha]^{20D} + 25^\circ \pm 2^\circ$  (с 1; хлф.), при омылении которого (способ указан при получении Ib) выделяют дополнительно Ia. 2 г VI суспендируют при перемешивании в атмосфере  $\text{N}_2$  со смесью 30 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10 мл коллидина, прибавляют 7,8 мл р-ра брома в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (полученного растворением 0,34 г брома в 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), перемешивают 15 мин., выливают в смесь 50 г  $\text{NaHCO}_3$ , 200 мл воды и 100 мл эфира, эфирный слой промывают водой, сушат и получают эфирный р-р VII. К р-ру 2 г  $\text{LiBr}$  30 мл  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  прибавляют 2 г  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , затем эфирный р-р VII, отгоняют эфир, кипятят 40 мин. в атмосфере  $\text{N}_2$ , охлаждают, выливают в смесь 100 мл воды и 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат, обезвреживают активированным углем, упаривают в атмосфере  $\text{N}_2$  и получают 1,7 г неочищ. VIII в виде оранжевого масла,  $\lambda$ (макс.) 285 мμ (ε 16000), содержание VIII — 57%. 0,85 г VIII и смесь 18 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , 7 мл  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и 0,7 мл пиридина кипятят 2 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ , упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 5 мл горячего спирта, охлаждают, замораживают, отфильтровывают, промывают ледяным  $\text{CH}_3\text{OH}$ , перекристаллизовывают из спирта и получают 0,3 г IX, т. пл. 73–75°,  $[\alpha]^{20D} + 14^\circ \pm 2^\circ$  (с 1; хлф.),  $\lambda$ (макс.) (сп.) 302 мμ (ε 15620); 314 мμ (ε 19700); 329 мμ (ε 13980). 0,75 г IX, 10 мл тетрагидрофурана, 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 10 мл воды перемешивают в атмосфере  $\text{N}_2$ , нагревают до кипения, медленно прибавляют 1,5 г  $\text{KOH}$ , кипятят 2 часа, замораживают, подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 4,5, прибавляют 50 мл воды, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , промывают водой, сушат, обезвреживают активированным углем, упаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 2 мл пиридина, прибавляют р-р 2 г хлорангидрида 3,5-динитробензойной к-ты в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , нагревают 30 мин. при 40°, прибавляют 10 мл воды, замораживают, фильтруют, сушат, упаривают, остаток извлекают эфиром, р-р замораживают, осадок отфильтровывают и получают 0,53 г неочищ. 3,5-динитробензоата Ib (X), т. пл. чистого 185° (из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -сп.). 0,3 г X растворяют в смеси 1 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5 мл эфира и 2 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют 1 мл 20%-ного р-ра  $\text{KOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на 2,5 часа при перемешивании в атмосфере  $\text{N}_2$ , выли-

вают в воду, отделяют от водн. слоя, промывают водой, сушат, упаривают в вакууме в атмосфере  $\text{N}_2$ , осадок растворяют в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , прибавляют воды до помутнения и получают 0,16 г Ib, т. пл. 112° (разл.),  $\lambda$ (макс.) (эф.) 263 мμ (ε 6500); 272 мμ (ε 9550); 283 мμ (ε 10000); 297 мμ (ε 5750). С. Окунь

5Л395. Соединения пергидрохризенового ряда и способ их получения. Clinton Raymond O. Compounds of the perhydrochrysene series and preparation thereof. [Sterling Drug Inc.] Пат. США 2860158, 11.11.58.—Обладающие свойствами гормонов коры надпочечника 11R-17α-R<sup>1</sup>-21-OR<sup>2</sup>-Δ<sup>4</sup>-D-гомопрегнандионы-3,20 (I) [R = O или H (OH), R<sup>1</sup> = OH или H, R<sup>2</sup> = ацил или H] и являющиеся полупродуктами их синтеза 3-R<sup>3</sup>-11-R<sup>4</sup>-17α-R<sup>1</sup>-21-Δ<sup>4</sup>-D-гомопрегнаноны-20 (II) [R<sup>3</sup> = H, (OH), O или H, (ацилоксигруппа), R<sup>4</sup> = галонид, OH, H или ацилоксигруппа] получены из 17α-а-этил-D-гомоэтиохоландиол-3α,17β-она-11 (III) или его 17α-изомера. В частности описан способ получения I (R = O, R<sup>1</sup> = β-OH, R<sup>2</sup> =  $\text{CH}_3\text{CO}$ ) (Ia); II (R<sup>3</sup> = β-OH, R<sup>4</sup> = H) (IIa). 3-ацетат, т. пл. 196,5–199,5°; омылением его получен чистый IIa, т. пл. 225–226,5° (испр.),  $[\alpha]^{25D} + 28,2^\circ$  (с 1; хлф.); IIa бромруют, выделенный 21-бром-IIa, т. пл. 200–202,5° (разл.),  $[\alpha]^{25D} 25,7^\circ$  (с 1; хлф.) окисляют и получают II (R<sup>3</sup> = R, O, R<sup>4</sup> = β-OH, R<sup>4</sup> = Bi), т. пл. 237–238° (разл.), который при кипячении с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ацетоном р-ре переходит в II (R<sup>3</sup> = R, O, R<sup>4</sup> = β-OH, R<sup>4</sup> =  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), т. пл. 193,5–196° (испр.),  $[\alpha]^{25D} + 1,3^\circ$  (с 1; хлф.); при бромировании IIb образуется 4-бром-IIb, т. пл. 200–206°, при дегидробромировании которого получен Ia. Описаны способы получения других I [приведены R<sup>3</sup>, R, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, т. пл. в °C (испр. (в скобках указана т-ра (с 1; хлф.)): α- $\text{CH}_3\text{COO}$ , O, α-OH, H, 210,5–212,5; 31,1 (24,3); α- $\text{CH}_3\text{COO}$ , O, β-OH, H, 167–168,5; 20,6 (25,7); α- $\text{CH}_3\text{COO}$ , O, β- $\text{CH}_3\text{COO}$ , Br<sub>2</sub>, 177–178; α-OH, O, α-OH, H, 184–186; —; O, O, α-OH, 210,5–212, 10,1 (24); O, O, α-OH,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 199–201, 5, 63,8 (25); α-OH, O, β-OH,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 207–209, —. Описаны также способы получения других родственных соединений [приведены в-ва, т. пл. в °C (испр.)  $[\alpha]^{25D}$  в скобках указана т-ра в °C], 3α-ацетат-D-гомопрегнантриол-3α,17β, 20-она-11, 262–273,5, 36,1 (24); D-гомопрегнантетрол-3α, 11β, 17β, 20, 203, 208,5 —; D-гомопрегнантриол-3α,17β-20-он-11, 201–207,5, 14,4 (24); 3α,20-диацетат-D-гомопрегнантриол-3,17β-20-она-11, 190,5–192,5, 16,2 (25,5); Δ<sup>4</sup>-D-гомопрегненол-17β-трион-3,11,20, 221–226,5, 172,2 (25); 3-ацетат Δ<sup>17</sup>(17α)-D-гомопрегнано-3-диона-11,20, 191–193,5, 149,8 (24,3); Δ<sup>17</sup>(17α)-D-гомопрегнано-3-дион-11,20, 202–212, 141,3 (24). Я. Кантор

5Л396. Производные 16-галондпрегнанола-14α. Agnello Eugene J., Bloom Barry M., Laubach Gerald D. 14α-hydroxy, 16 halo-pregnene compounds. [Chas. Pfizer & Co., Inc.] Пат. США 2835684, 20.05.58.—Соединения общей ф-лы (I) (R = ацил, содержащий ≤10 атомов C или H, R' = H, R'' = H или OH, X =



галонд) получают ферментативным окислением 16α,17α-эпокси-Δ<sup>4</sup>-прегненол-21-диона-3,21 и его 21 эфир, с применением культуры *Curvularia lunata*. Культуру *Curvularia lunata* NRRL 2380 с косога агара переносят в стерильных условиях в питательную среду состава (в %): солодовый экстракт 5, сахарозы 1,  $\text{NaNO}_3$  0,2,  $\text{KCl}$  0,05,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,05,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,05,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1, дистил. воды, содержащей  $\text{KOH}$  (рН 7) 93,55. Питательную среду разливают порциями по

100 мл в эрленмейеровские колбы, добавляют по 50 мг 21-ацетата 16,17-эпокси-дигидроксикортикостерона в миним. кол-ве ацетона, оставляют на ~168 час. при 28° и периодически перемешивания, содержащее колб объединяют и многократно экстрагируют  $C_2H_4Cl_2$ . Экстракты объединяют, сушат  $Na_2SO_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют на силикагеле, содержащем небольшое кол-во спирта (1 мл/г силикагеля), вымывают смесью 97 мл  $C_2H_4Cl_2$  и 3 мл 95%-ного спирта и получают Ia ( $R = CH_3CO$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = H$ ), I ( $R = CH_3CO$ ,  $R' = R'' = H$ ) Ia и I ( $R = CH_3CO$ ,  $R' = H$ ,  $R'' = OH$ ). 10 г Ia смешивают с 100 мл лед.  $CH_3COOH$ , добавляют при 15—20° 10 мл 5 н. HBr в лед.  $CH_3COOH$ , выдерживают 1,5 часа при 20°, добавляют воду (по каплям) и получают 21-ацетат 16 $\beta$ -бром- $\Delta^4$ -прегнен-триол-14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20. Ю. Белый

5Л397. Способ получения 21-фторстероидов прегнанового ряда. Fried Josef, Herz Josef E. Process for preparing 21-fluoro steroids of the pregnane series. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2903449, 8.09.59. — Патентуется превращение 21-метилатов гидрокортизона (I), 9 $\alpha$ -фторгидрокортизона (II), 9 $\alpha$ -фтор- $\Delta^{1,4}$ -прегнадиен-триол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20, 9 $\beta$ ,11 $\beta$ -эпокси- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20,  $\Delta^{1,4}$ -прегнадиен-триол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-дион-3,20 и других 21-оксистероидов прегнанового ряда, ацилированных в положении 21 остатком органич. сульфоновой к-ты, соответственно в 21-фтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20 (III); 9 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20 (IV); 9 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^{1,4}$ -прегнадиендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20 (V), 21-фтор-9 $\beta$ ,11 $\beta$ -эпокси- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ -дион-3,20 (VI), 21-фтор- $\Delta^{1,4}$ -прегнадиендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20 (VII) и другие аналогичные 21-фторпроизводные прегнанового ряда. Процесс осуществляют взаимодействием указанных 21-сульфонилкостероидов с фторидами щел. металлов в среде диметилформамида (VIII), диметилсульфоксида (IX), дивалентгликоля или других органич. р-рителей с высокой диэлектрич. постоянной. К р-ру 0,2 г II в 5 мл VIII прибавляют 0,2 г безводн. KF, нагревают 18 час. при 110°, упаривают до небольшого объема, разбавляют водой, извлекают этилацетатом, вытяжку промывают водой, упаривают в вакууме и остаток растирают с  $CHCl_3$ ; получают IV, выход 25%, т. пл. 259—261° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} +147^\circ$  (с 0,3; диоксан); В близких условиях получают: V, т. пл. 281—283° (из сп.),  $[\alpha]_D^{25} +115^\circ$  (с 0,35; диоксан); VI, т. пл. 245—246° (из ацетона-гексана),  $[\alpha]_D^{25} -11,5^\circ$  (с 0,37; ацетон); VII, т. пл. 257—262° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +86^\circ$  (с 0,31; диоксан); 9 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ -трион-3,11,20; 9 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^{1,4}$ -прегнадиендиол-17 $\alpha$ -трион-3,11,20; 21-фтор-9 $\beta$ ,11 $\beta$ -эпокси- $\Delta^{1,4}$ -прегнадиендиол-17 $\alpha$ -дион-3,20; 21-фтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ -дион-3,20 (X), выход 110 мг (из 1,2 г 21-метилата  $\Delta^4$ -прегнендиол-17 $\alpha$ ,21-дион-3,20), т. пл. 224—226° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +130^\circ$  (с 0,34; хлф.); 12 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20. К р-ру 50 г II в 1,25 л IX прибавляют 50 г безводн. KHF<sub>2</sub>, нагревают 14 час. при 100°, прибавляют 2 л ледяной воды, оставляют на 3 часа в рефрижераторе, фильтруют, осадок промывают водой, высушивают в вакууме при 60° и кипятят 10 мин. с 150 мл  $CHCl_3$ ; получают IV, выход 55%. В близких условиях получают 21-фтор-2-метил-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диоксипрегестерон, 9 $\alpha$ ,21-дифтор-2-метил-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диоксипрегестерон и 9 $\alpha$ ,21-дифтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20. Р-р 305 мг I в 320 мл безводн. KF в 17 мл IX нагревают 18 час. при 110°, разбавляют по охлаждению водой, извлекают этилацетатом, вытяжку промывают водой, высушивают, упаривают в вакууме и остаток (~233 мг) нагревают с  $CHCl_3$ ; при кристаллизации нерастворившегося в  $CHCl_3$  остатка из спирта получают III, выход 80 мг (неочищ.), т. пл. 242—244°,  $[\alpha]_D^{25} +163^\circ$  (с 0,39; сп.). Хлороформный р-р упаривают, остаток растворяют в 4 мл  $CHCl_3$  и 16 мл  $C_6H_6$  и хроматографируют на 5 г  $Al_2O_3$ ; получают 17 $\alpha$ ,21-эпокси-

$\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ -дион-3,20 (XI), выход 83 мг. т. пл. 244—246° (из ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +237^\circ$  (с 0,62; хлф.). Приведены УФ- и ИК-спектры для III—VII, X и XI.

А. Травин  
5Л398. Способ превращения  $\Delta^5$ -прегнендиол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диона-11,20 в ацетат кортизона. Rothman Edward S., Wall Monroe E. Process for conversion of 3 $\beta$  17 $\alpha$ -dihydroxy-5-pregnene-11,20-dione to cortisone acetate. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2883403, 21.04.59. — Ацетат кортизона или кортизон получают окислением 21-ацетата  $\Delta^5$ -прегнентриол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-диона-11,20 (I) смесью хромовой и серной к-т в ацетоне. 5 г  $\Delta^5$ -прегнентриол-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -диона-11,20 диспергируют в 300 мл  $CHCl_3$ , добавляют в течение 1,5 час. 1 моль  $Br_2$  в 61,35 мл  $CCl_4$ , затем добавляют еще 1 моль  $Br_2$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 1 л ацетона, обрабатывают 20 г NaJ (12 час., 20°), экстрагируют эфиром, экстракт обрабатывают миним. кол-вом р-ра  $Na_2S_2O_5$ , р-рители отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 1 л ацетона, содержащем 4 мл  $CH_3COOH$  и 20 г сухого  $CH_3COOK$ , кипятят 12 час. при перемешивании, экстрагируют эфиром, перекристаллизуют из водн. ацетона и получают I, т. пл. 112°, 208—213°,  $[\alpha]_D^{25} +33^\circ$ , 1,35 г I растворяют в 250 мл ацетона, охлаждают до 12°, обрабатывают 1 мл водн. р-ра 0,2672 г  $CrO_3$  и 0,23 мл  $H_2SO_4$ , через 2 мин. смесь разбавляют 60 мл р-ра NaCl, осадок отделяют, промывают р-ром NaCl и водой, перекристаллизуют из водн. ацетона и получают 21-ацетат  $\Delta^5$ -прегнентриол-17 $\alpha$ ,21-триона-3,11,20 (II),  $[\alpha]_D^{25} +44,3^\circ$  (диоксан). 350 мг II растворяют в 50 мл  $CH_3OH$ , добавляют 0,4 мл 28%-ного р-ра  $NH_3$ , оставляют на 75 мин., ацетат кортизона осаждают р-ром NaCl и кристаллизуют из водн.  $CH_3OH$ . Л. Стекольников

5Л399. 16-нитрометилпроизводные прегнена, окисленные в положениях 3, 11 и 20. Dodson Raymond M. 3,11,20-trioxygenated 16-nitromethylpregnene derivatives. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2913466, 17.11.59. — Патентуется 16-нитрометил- $\Delta^4$ -прегнентрион-3,11,20 (I) и 16-нитрометил- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\alpha$ -дион-3,20 (II), получаемые при р-ции  $\Delta^{1,6}$ -прегнадиен-триона-3,11,20 (III) и  $\Delta^{1,6}$ -прегнадиендиол-11-дион-3,20 (IV) с нитрометаном (V) в присутствии оснований. Смесь 1 г III, 11,5 г V и 2 г пиперидина оставляют на 5 дней при 25°, выливают в охлажд. льдом р-р 10 г КОН в 100 мл воды, извлекают смесью эфира и этилацетата, вытяжку промывают последовательно 5%-ным р-ром КОН (2 раза), водой, разб. HCl и водой, высушивают, упаривают, остаток растворяют в  $C_6H_6$  и хроматографируют на 50 г  $SiO_2$ , применяя для вымывания смесь  $C_6H_6$  и этилацетата с постепенным возрастанием кол-ва последнего. Из элюата, полученного при помощи смеси, содержащей 20—25 объемных % этилацетата, выделяют I, т. пл. 206,5—208,5° (из ацетона-циклогексана и водн. ацетона),  $[\alpha]_D^{25} +229^\circ$ . Аналогично при р-ции V с IV получают II; приведены УФ- и ИК-спектры последнего. Соединения обладают гипотензивными свойствами.

А. Травин  
5Л400. Получение окисленных (в положении 11) 3-этилендиокси- $\Delta^5$ -прегненов-20. Sarett Lewis H., Johns William F. Preparation of 11-oxygenated  $\Delta^5$ -3-ethylenedioxy-20-keto-17-isopregnenes. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2909519, 20.10.59. — Являющиеся промежуточными продуктами при синтезе подобных кортизона в-в 3-этилендиокси- $\Delta^5$ -прегнендиол-11-20 (Ia) 3-этилендиокси- $\Delta^5$ -прегнендиол-11-он-20 (Ib) и 3-этилендиокси- $\Delta^5$ -изопрегнендиол-11-он-20 (Iв) получают следующим рядом р-ций: 2,46-диметил-1-(1-карбометоксиметил)-2-металлил-7-этилендиол-4-окс-1, 2, 3, 4, 4a, 4b, 5, 6, 7, 8, 10, 10a-додекагидрофенантрен (II) восстанавливают в положении 1, образовавшийся первичный спирт (III) действием *n*-толуолсульфохлорида (IV) переводят в соответствующее 1-(2-тозил) производное (V), которое



2. т. пл.  
2. хлф.  
X и XI.  
А. Травин  
ол-38,17а-  
Edward  
of 38 17а-  
acetate.  
the Secre-  
59.—Аце-  
ислением  
1,20 (I)  
ацетате  
Δ<sup>5</sup>-прег-  
300 мл  
моль Br<sub>2</sub>  
моль Br<sub>2</sub>  
створяют  
мас., 20°),  
г. минн.  
вакууме,  
дем 4 мл  
12 час.  
перекри-  
1, т. пл.  
створяют  
гатывают  
4, через  
док отде-  
кристал-  
1-ацетат  
O + 44,3°  
ОН, до жа-  
ют на  
NaCl и  
альников  
а, окис-  
n Ray-  
pregne-  
2913466,  
нтрион-  
ион-3,20  
триона-  
20 (IV)  
к. Смесь  
5 дней  
KON в  
ацетата,  
и р-ром  
плавяют,  
матогра-  
ия смесь  
станием  
при по-  
тилаце-  
ацетона.  
Анало-  
и УФ-  
т гипо-  
Травин  
ни 11)  
wis H.  
& Co.,  
а про-  
я кор-  
0 (Ia)  
этилен-  
сле-  
оксиде-  
а, 46,5,6,  
плавяют  
т (III)  
т в со-  
оторое

окисляют  $\text{CrO}_3$  в положении 4, выделенный 2,46-диметил-1-(2-тозилоксиэтил)-2-метил-7-этилендиоксид-4-кето-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10а-додекагидрофенантрен (VI) подвергают дальнейшему окислению с помощью  $\text{OsO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  до соответствующего 2-ацетонилпропенового (VII), дающего при циклизации 3-этилендиоксидного Δ<sup>5</sup>-изопрегнендион-11,20 (VIII), легко изомеризующийся в Ia. При окислении VI  $\text{OsO}_4$  образуется 2,46-диметил-1-(2-тозилоксиэтил)-2-ацетонил-4-окси-7-этилендиоксид-1,2,3,4,4а,4б,5,6,7,8,10,10а-додекагидрофенантрен (IX), при циклизации которого получена смесь Ib и Ic. При отщеплении этилендиоксидной группы от Ia или смеси Ib и Ic двойная связь переходит в положение 4,5 и образуется 11 кетопрегестерон (X) или, соответственно, смесь d,l-оксипрегестерона (XI) и Δ<sup>4</sup>-изопрегнендион-11-диона-3,20 (XII). Р-р 2,58 г II (получение см. заявку на пат. США № 310133 от 17/IX 1952 г.) в 200 мл абе. тетрагидрофурана прибавляют к р-ру 0,8 г  $\text{LiAlH}_4$  в 8 мл тетрагидрофурана, перемешивают 20 час., прибавляют воду, фильтруют от осадка, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают III, т. пл. 210—211° (другая кристаллич. модификация — т. пл. 200—201°). К р-ру 0,302 г III в пиридине прибавляют 0,168 г IV, оставляют на 20 час. при ~20°, прибавляют водн. р-р  $\text{NaHCO}_3$ , разбавляют водой, извлекают эфиром, экстракт упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  + петр. эфир и получают V, т. пл. 157—158°. Р-р 0,160 г V в 1 мл пиридина прибавляют к р-ру 0,160 мл  $\text{CrO}_3$  в 1 мл пиридина, оставляют на 16 час. при ~20°, прибавляют воду, извлекают эфиром, экстракт промывают водой, сушат, упаривают в вакууме, досушивают, осадок растворяют в смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эфир, хроматографируют на промытой к-той  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают эфиром и получают VI, т. пл. 156—158°. К р-ру 0,445 г VI в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , прибавляют 0,208 г  $\text{OsO}_4$ , оставляют на 1 час при 20°, прибавляют 7 мл спирта и р-р 0,7 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в 4 мл воды, перемешивают 20 мин., отделяют от водн. слоя, упаривают в вакууме, до 0,1 начального объема, разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают, сушат, упаривают в вакууме до суха, остаток растворяют в смеси 4 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1 мл пиридина, прибавляют р-р 0,25 г  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 0,5 мл воды, смесь оставляют на 30 мин. при ~20°, разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают, сушат, упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают смесью эфир + петр. эфир и получают VIII, т. пл. 212—215°. К р-ру 0,165 г VIII в 5 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 2 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 3 мл 2 н. р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на 2 часа при ~20°, разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают, сушат, упаривают в вакууме, остаток хроматографируют, как указано выше и получают Ia, т. пл. 181—182,5°. При гидролизе Ia  $\text{HClO}_4$  получают X. К р-ру 0,91 г VI в 9 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и 2 мл тетрагидрофурана прибавляют 0,545 г  $\text{OsO}_4$ , оставляют на 30 мин. при ~20°, прибавляют 12 мл спирта и р-р 1,2 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в 7 мл воды, перемешивают 25 мин. и далее обрабатывают, как указано при получении VII; после прибавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и упаривания р-ра в  $\text{CHCl}_3$  получают IX. К р-ру 0,76 г IX в 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 0,8 мл 2 н. р-ра  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляют на 20 час. при ~20°, разбавляют водой, извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт сушат, упаривают в вакууме и получают смесь Ib и Ic, т. пл. 182—193°. Из смеси Ib и Ic в ацетоне и небольшого кол-ва л-толуолсульфокислоты получают смесь XI и XII, т. пл. 190—200° (из этилацетата). С. Окунь

5Л401. 6-фтор-17α,21-эпокси-Δ<sup>4</sup>-прегнены. Magerlein Barney J., Sperto George B., Hogg John A., Schneider William P. 6-fluoro-17α,21-epoxy-4-pregnones. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2884421, 28.04.59.—Соединения, обладающие противоспазматическим действием и применяющиеся в медицине и ветеринарии наружно, перорально или парентерально в виде мазей, кремов, примочек, пилюль, таблеток, капсул, р-ров, сиропов или эликсиров, получают обработкой 6-фторгидрокортизона (I) галоидангидридом сульфокислоты, с последующим фторированием и окислением полученного продукта. К р-ру 770 мг I в 10 мл пиридина, охлажд. до 0—5°, добавляют 0,7 мл  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , перемешивают 4 часа, разбавляют 100 мл 5%-ной  $\text{HCl}$ , фильтруют и получают 900 мг 21-метансульфоната I (II), т. пл. 189—192° (разл.). Смесь 200 мг II и 100 мг  $\text{KF}$  в 2 мл диметилсульфоксида нагревают 17 час. на паровой бане, разбавляют 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , промывают водой (3 × 10 мл), высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , хроматографируют на фторизиле, вымывая технич. гексаном с ацетоном и получают 28 мг 6-фтор-17α,21-эпокси-Δ<sup>4</sup>-прегнендион-11β-диона-3,20. Дополнительным вымыванием технич. гексаном с 15% ацетона получают 45 мг 6α,21-дифтор-21-дезоксикортизона (III), т. пл. 226—230°. Смесь 0,5 г III, 0,15 г  $\text{CrO}_3$ , 10 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1,5 мл воды, перемешивают 9 час. при 20°, вливают в 50 мл ледяной воды, нейтрализуют разб.  $\text{NaOH}$ , осадок отделяют, перекристаллизуют из смеси этилацетат-технич. гексан и получают 6α,21-дифтор-Δ<sup>4</sup>-прегнендион-17α-трион-3,11,20. Л. С. 5Л402. Δ<sup>1</sup>-5β-прегнентрион-3,11,20 и его 20-кетали. Fonken Gunther S., Murray Herbert C. 5β-pregn-1-ene-3,11,20-trione and 20-ketals thereof. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2913457, 17.11.59.—Смесь 10 г прегненолона (I), 20 мл этиленгликоля, 0,5 г 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и 250 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 7 час. с отделением образующейся воды, охлаждают, прибавляют  $\text{CH}_3\text{OH}$  до растворения осадка, промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$ , и отгоняют р-ритель; получают 20-этиленкеталь I, выход 12,3 г, т. пл. 167—170° (из ацетона со следами пиридина). Аналогично получают 20-этиленкеталь 5β-прегнендион-3α-диона-11,20 (II). К р-ру 75,5 г II в 100 мл пиридина прибавляют 2 л трет-бутанола (III) и 41,3 г N-бромацетамида, размешивают ~12—18 час. при ~20°, прибавляют р-р 25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 350 мл воды, отгоняют в вакууме III, фильтруют и осадок промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой; получают 20-этиленкеталь 5β-прегнентриона-3,11,20 (IV), т. пл. 150—153° (из ацетона-технич. гексана). 10 л питательной среды, содержащей 1% технич. глюкозы и 2% кукурузного отвара (с 60% твердых в-в), подщелачивают р-ром  $\text{NaOH}$  до pH 4,9, прибавляют 1 мл пенициллина, стерилизуют 90 мин. при 120° и давлении ~1,5 ат, охлаждают, инокулируют 78-часовой вегетативной культурой *Septomyxa affinis*, ферментируют 48 час. при 28° и при аэрации со скоростью 0,5 л воздуха в минуту (pH 7,5), прибавляют р-р 2 г IV и 50 мг 3-кетобиснор-Δ<sup>4</sup>-холестерола-22 в 30 мл диметилформамида, ферментируют 48 час. (pH 8,15), отделяют мицелий, фильтрат извлекают  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , вытяжку упаривают до объема 1 л в вакууме и затем досушивают на воздухе и остаток хроматографируют на колонке флоризила (2,8 × 36 см), применяя для вымывания смесь технич. гексана с 5% ацетона; получают 20-этиленкеталь Δ<sup>1</sup>-5β-прегнентриона-3,11,20 (V), выход 0,87 г, т. пл. 204—206° (из ацетона-технич. гексана). К р-ру 0,5 г V в 25 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  прибавляют 5 мл 1 н.  $\text{HCl}$ , оставляют на несколько часов при ~20° и упаривают до небольшого объема; получают Δ<sup>1</sup>-5β-прегнентрион-3,11,20 (VI), т. пл. 152—162°. Патентуются также другие циклич. 20-кетали VI, содержащиеся в кетальной группе 2—8 атомов C (в том числе 2—3 атома C в боковой цепи кетального цикла). Препараты обладают депрессивным действием на ЦНС. Приведен УФ-спектр V. А. Травин

5Л1403. 6-метил- $\Delta^4$ -прегненолы-16 и 6-метил- $\Delta^4$ -прегнадиенолы-16. Lincoln Frank H., Schneider William P., Sebek Oldrich K., Spero George B. 6 methyl 16 oxy $\Delta^4$ pregnenes and  $\Delta^4$ pregnadienes. [Upjohn Co.]. Пат. США 2864838, 16.12.58.—Соединения, обладающие противовоспалительным и диуретич. действием и применяющиеся наружно, перорально и парентерально в мазях, кремах, примочках, пилюлях, таблетках, капсулах и инъекционных р-рах, получают ферментативным окислением соответствующего стероида. 100 мл 2%-ного кукурузного экстракта (60% сухих в-в) доводят до pH 6,8—7,4, стерилизуют 30 мин. при ~1,05 ат, добавляют стерильный р-р 2 г технич. глюкозы в 4 мл воды, инокулируют суспензией спор *Streptomyces roseochromogenus*, взбалтывают 24 часа, добавляют р-р 20 мг 6а-метил- $\Delta^4$ -прегнениол-11 $\beta$ ,17а-дионо-3,20 в 0,2 мл диметилформамида и выдерживают ~120 час. при перемешивании и pH 8,6. Затем микеллий отделяют, экстрагируют ацетоном (2  $\times$  25 мл), затем метилизопропилкетон (4  $\times$  25 мл), ферментационную жидкость экстрагируют метилизопропилкетон (4  $\times$  25 мл), экстракты объединяют, промывают 2%-ным р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и выпаривают досуха. Остаток хроматографируют на флоризиле и получают 6а-метил- $\Delta^4$ -прегнениол-11 $\beta$ ,17а-дионо-3,20 (I). Р-р 1,2 г I в 20 мл пиридина и 20 мл  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  оставляют на ~16 час. при ~25°, переносят в 200 мл смеси льда и воды, экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракты промывают разб.  $\text{HCl}$ , разб.  $\text{NaHCO}_3$  и водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют на флоризиле, кристаллизуют из ацетона и получают 16а-ацетат I. К р-ру 0,5 г 16а-ацетата I в 20 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляют р-р 0,15 г  $\text{CrO}_3$  в 0,5 мл воды, перемешивают 4 часа при ~25°, избыток окислителя разлагают 0,5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , переносят в 100 мл воды и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Экстракт промывают р-ром  $\text{NaHCO}_3$  и водой, высушивают, выпаривают досуха, остаток кристаллизуют из ацетона и получают 16а-ацетат 6а-метил- $\Delta^4$ -прегнениол-16а,17а-трионо-3,11,20 (II). Р-р 1,2 г III и 2 г  $\text{KHSO}_5$  в 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 15 мл воды перемешивают 8 час. в токе  $\text{N}_2$  при 25°, нейтрализуют  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , хроматографируют на флоризиле, вымывая технич. гексаном, и получают 6а-метил- $\Delta^4$ -прегнениол-16а,17а-трионо-3,11,20. Л. Стекольников

5Л1404. Способ получения замещенного прегнадиенона. Joly R., Nominé G., Bertin D. Procédé d'obtention d'une pregnadiène-dione substituée. [Les Labs Français de Chimiothérapie]. Франц. пат. 1186126, 14.08.59.—Для получения  $\Delta^4$ -прегнадиендиол-11 $\beta$ ,17а, 21-дионо-3,20 (I) 21-ацетат  $\Delta^4$ -дегидрокортизона (II) вводят в р-цию с большим избытком хлоргидрата семикарбазида (III) при <50° в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Полученный 3,20-дисемикарбазон II (IV) восстанавливают с помощью  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  или  $\text{LiAlH}_4$  в 3,20-дисемикарбазон I (V), ацетируют V уксусным ангидридом в присутствии пиридина в 21-ацетат V, который р-цией с пировиноградной к-той превращают в 21-ацетат I. Последний омыляют метанольным р-ром КОН в I. Патентуются IV, V и 21-ацетат I. Примеры. В токе  $\text{N}_2$  смешивают 525 мл кристаллич.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 50 г II и 60 г III, нагревают до 35°, понемногу прибавляют 120 г сухого  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , размешивают 6 час. при 45°, охлаждают до 20° и выливают на 3—4 объема воды. Прибавляют ~550 мл водн.  $\text{NH}_3$  22° Вё до pH 8, фильтруют, промывают водой, сушат в вакууме и получают 60 г (94%) IV с 6,9% влаги, т. пл. > 250°,  $[\alpha]_D^{20}$  сухого IV +140—145° [с 1; дмф]. После промывки 10 объемами метилацетона с 4% воды и кристаллизации из спирта выход 35%,  $[\alpha]_D^{20}$  +150°  $\pm$  2 (с 1; ДФА). К р-ру 50 г неочищ. IV в 500 мл тетрагидрофурана и 50 мл воды, насыщенному  $\text{N}_2$  и охлажденному до 5°, прибавляют

р-р 8,3 мл р-ра КОН, содержащего 72 г КОН в 100 мл, и 15 г  $\text{KBH}_4$  в 450 мл воды, насыщенный  $\text{N}_2$  и охлажденный до 5°, размешивают 3,75 часа при 45°, охлаждают до 10° и прибавляют 48 мл 50%-ной водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 6. Концентрируют в вакууме, остаток фильтруют, промывают водой, сушат и получают 42,5 г V (92%) с 5,5% влаги. Для очистки промывают изопропанолом с 5% воды, 4 объемами тетрагидрофурана с 2% воды и кристаллизуют из 8 объемов 90%-ного спирта, выход 32%, т. пл. > 250°,  $[\alpha]_D^{20}$  +172° (с 1; ДФА). Смесь 40 г неочищ. V и 80 мл безводн. пиридина нагревают до 40°, прибавляют 25 мл уксусного ангидрида и оставляют на 1,5 часа при 45°. При 20° выливают в смесь воды и льда, через 30 мин. фильтруют, промывают водой, сушат и получают 40,5 г (97,5%) 21-ацетата V с 7,6% влаги,  $[\alpha]_D^{20}$  сухого продукта +160—170° (с 1; ДФА). Для очистки кипятят с 7 объемами метилацетона с 10% воды, пропускают через уголь, кристаллизуют при 5°, выход 30%, т. пл. > 250°,  $[\alpha]_D^{20}$  +189  $\pm$  1 (с 1; ДФА). К 15 г неочищ. 21-ацетата V прибавляют 3,75 мл пировиноградной к-ты, 75 мл воды и 75 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагревают 30 мин. при 90° и размешивании в токе  $\text{N}_2$ , охлаждают до 20° и выливают в 1200 мл смеси воды и льда. Фильтруют, промывают водой, сушат и получают 6,1 г 21-ацетата I. После очистки промыванием горячим  $\text{C}_6\text{H}_6$ , обработкой углем и кристаллизацией из водн. ацетона получают 2,9 г, т. пл. 244°,  $[\alpha]_D^{20}$  115°  $\pm$  2 (с 0,5; диоксан),  $\lambda$ (макс.) 243,5 мк,  $\epsilon$  14 400 (в сп.). В смесь 3,58 г 21-ацетата I и 14,4 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлажденную до 5°, пропускают 15 мин.  $\text{N}_2$ , прибавляют 0,7 мл 10%-ного р-ра КОН в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлажденного до 5° и насыщенного  $\text{N}_2$ , и размешивают 2 часа при 20°. Охлаждают, нейтрализуют 50%-ной водн.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отгоняют 7 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлаждают льдом, фильтруют, промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 0° и получают 2,3 г (75%) I, т. пл. 245°. После кристаллизации из водн. ацетона и абс. спирта т. пл. 246°,  $[\alpha]_D^{20}$  +100°  $\pm$  4 (с 0,25; диоксан),  $\lambda$ (макс.) 244 мк  $\epsilon$  14 400 (в сп.). Ю. Вендельштейн

5Л1405. 3-этиленкетали 21-ацетатов 11а-(низший алкил)  $\Delta^5$ ,17(20)-прегнадиендиол-11,21-она-3. Foukner Gunther S., Hogg John A., Magerlein Barney J. 3-ethylene glycol ketal of 11a-lower alkyl 11 $\beta$ -hydroxy-21-acetoxy-5,17(20)-pregnadiene-3-one. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2880204, 31.03.59.—Обладающие противовоспалительным действием 11а-метилгидрокортисон (I) и его 21-ацетат (II) получены из 21-ацетата  $\Delta^4$ ,17(20)-цис-прегнадиендиол-21-дионо-3,11 (II). Р-р 0,5 г II, 10 мл п-толуолсульфокислоты и 2 мл этиленгликоля в 100 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 6 час., охлаждают, промывают 4%-ным  $\text{NaHCO}_3$  и водой, сушат, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизуют из смеси этилацетат-технич. гексан и получают 0,27 г 3-этиленкетала ацетата  $\Delta^5$ ,17(20)-цис-прегнадиендиол-21-дионо-3,11 (III), т. пл. 160—162°. К р-ру 10 г III в 1,5 л абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  прибавляют при 25° р-р 10 г  $\text{KHSO}_5$  в 100 мл воды, перемешивают 1 час, оставляют на 18 час. при ~20°, в атмосфере  $\text{N}_2$ , упаривают в вакууме, прибавляют 500 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и получают 8,46 г 3-этиленкетала  $\Delta^5$ ,17(20)-цис-прегнадиендиол-21-дионо-3,11 (IV), т. пл. 113,5—115° (из 5%-ного водн.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Р-р 5,38 г IV и 4,4 г трифенилметилхлорида в 70 мл сухого пиридина оставляют на 52 часа при ~25°, переносят в смесь льда и воды, экстрагируют эфиром (3  $\times$  100 мл), смесью эфира и  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1:1), экстракты объединяют, промывают водой, сушат,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  упаривают досуха и получают 6,19 г 3-этиленкетала 21-трифенилметоксид- $\Delta^5$ ,17(20)-цис-прегнадиендиона-3,11 (V), т. пл. 201—203° (из эф.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ). К р-ру 300 мг V в 5 мл безводн.  $\text{C}_6\text{H}_6$  в атмосфере  $\text{N}_2$  прибавляют 10 мл 0,33 М р-ра  $\text{CH}_3\text{Li}$  в безводн. эфире, оставляют на 3 дня при

5J1408. 17-(2-пиперидилметил) - андростандиолы. Goldberg Moses Wolf, Jampolsky Lester Misha. 17-(2-piperidylmethyl)-androstane diols. [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2853487, 23.09.58. — Обладающие антифибриляционным действием 17-(1-Р-2-пиперидилметил)-андростандиолы-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (I) (R — низший алкил или H) получены р-цией  $\Delta^4$ -андростенон-3-она-17 (II) с 2-пиколил-Li, гидрированием образованного 17-(2-пиперидилметил)- $\Delta^4$ -андростендиола-3 $\beta$ ,17 $\beta$  (III) в присутствии Pt (из PtO $_2$ ) и последующим алкилированием выделенного I (R = H). К 16,8 г Li-Фольги, суспензированной в 1,2 л сухого эфира медленно прибавляют смесь 188,1 г C $_6$ H $_5$ Br и 300 мл эфира, кипятят 90 мин. при перемешивании, прибавляют 99 г  $\beta$ -пиколина и через 15 мин. р-р 86,4 г II в 1,2 л  $\beta$ -пиколина, отгоняют эфир, выдерживают 20 мин. при 95°, охлаждают, прибавляют 1,5 л холодной 6 н. HCl, осадок отделяют, кристаллизуют из CH $_3$ OH и получают хлоргидрат (XG) III, т. пл. 230—243° (разл.), основание, т. пл. 179—184° (из разб. сп.), бромметилат, т. пл. 235,5—239° (из CH $_3$ OH-эф.). К р-ру 17,2 г III в 300 мл CH $_3$ OH прибавляют 8 мл 6-н HCl, гидрируют в присутствии 1,6 г Pt (из PtO $_2$ ) при 50° и 7 ат, фильтруют, упаривают в вакууме, прибавляют воду, подщелачивают,

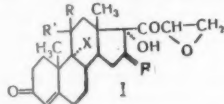


извлекают  $\text{CHCl}_3$ , экстракт сушат, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из этилацетата и получают I ( $R = H$ ) (Ia), т. пл. 209—213°, лактат (сод. 0,5 моля воды), т. пл. 120—123°. Действием смеси  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O}$  из Ia получен I ( $R = \text{CH}_3$ ), т. пл. 187—193° (из этилацетата), ХГ, т. пл. 315—329° (из сп.-эф., разл.). При ацетилировании Ia получен его 3 $\beta$ , N-ди-ацетат, т. пл. 193—195° (из ацетонитрила), из которого действием  $\text{LiAlH}_4$  получен (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), т. пл. 250—261° (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Л. Стекольников

5Л409. Производные  $\Delta^4,^{8(14)}$ -19-норандростена. Agnello Eugene J., Laubach Gerald D.  $\Delta^4,^{8(14)}$ -19-norandrostene derivatives. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2877222, 10.03.59.—Являющиеся промежуточными продуктами при синтезе биологически активных в-в 17-X-19 $\beta$ , 11 $\beta$ -эпокси- $\Delta^4,^{8(14)}$ -норандростадиеноны-3 (I) [ $X = O$ , H(OH), H (ацилоси),  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (ацилоси),  $\text{C}=\text{CH}(\text{OH})$  и  $\text{C}=\text{CH}$  (ацилоси)] получены дегидрированием 17-X- $\Delta^4,^{8(14)}$ -19-норандростадиенол-11 $\beta$ -онон-3 (II) действием на образовавшийся 17-X- $\Delta^4,^{8(14)}$ , $^{9(11)}$ -19-норандростадиенол-11 $\beta$ -он-3 (III) N-бромацетамида и  $\text{HClO}_4$  и последующим кипячением р-ра выделенного 9 $\alpha$ -бром-17-X- $\Delta^4,^{8(14)}$ -19-норандростадиенол-11 $\beta$ -она-3 (IV) в смеси диоксан-абс. спирт с избытком  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . Р-р 0,24 г II ( $X = O$ ) и 0,59 мл  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  в 3 мл пиридина оставляют на 24 часа при 0°, прибавляют небольшое кол-во льда и воды, экстрагируют метилацетатом, вытяжку промывают последовательно равными объемами воды, 2-н HCl и снова водой, упаривают досуха, остаток растворяют в 3 мл пиридина, р-р кипятят 2 часа в токе  $\text{N}_2$ , экстрагируют этилацетатом, вытяжку промывают (как описано выше), упаривают досуха и получают III ( $X = O$ ). К суспензии 2,4 г III в 20 мл не содержащего перекиси диоксана и 3,65 мл 0,46 н.  $\text{HClO}_4$  прибавляют в темноте при 20° за 1 час при перемешивании 1,14 г N-бромацетамида, через 2 часа добавляют 2,5 мл р-ра  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , затем несколько грамм льда и 20 мл  $\text{CHCl}_3$ , хлороформный р-р дважды промывают водой при ~20°, упаривают в вакууме, остаток промывают ацетоном при 5°, остаток отфильтровывают и получают IV ( $X = O$ ). Р-р 2,3 г IV в 75 мл диоксана прибавляют к р-ру 15,8 г безводн.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в 160 мл абс. спирта, кипятят 3 мин., оставляют на 40 мин., охлаждают на льду, добавляют при перемешивании 400 мл ледяной воды и получают I ( $X = O$ ). Л. Стекольников

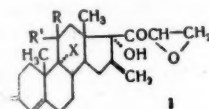
5Л410. 16-фтор-17 $\beta$ ( $\alpha,\beta$ -эпоксипропаноил)- $\Delta^4$ -андростеноны-3 и их производные. Agnello Eugene J., Laubach Gerald D. 16-fluoro-3-keto-17 $\beta$ ( $\alpha,\beta$ -oxido-propanoyl)  $\Delta^4$ -androstenes and derivatives thereof. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2915435, 1.12.59.—Соединения общей ф-лы (I) ( $R = H$ ,  $R = OH$  или  $R + R' = O$ ,  $X = H$ , Cl, Br, F, Y,  $\text{CH}_3\text{O}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) и их  $\Delta^1$ ,  $\Delta^6$  и  $\Delta^1,^6$ -



дегидропроизводные, применяемые в терапии перорально, наружно или для инъекций, получают р-цией соответствующего альдегида с  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . К р-ру 1 ммоль моногидрата 16а-фтор- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20-аля-21 в 35 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего 17,5 мл эфира, прибавляют р-р 4 ммоль  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в 17,5 мл эфира, выдерживают 24 часа при 0°, выпаривают в вакууме, остаток растирают с эфиром, фильтруют и получают I ( $R = H$ ,  $R' = OH$ ,  $X = H$ ). И. Алферова

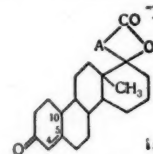
5Л411. 16-метилеп-17( $\alpha,\beta$ -эпоксипропаноил)-андростены. Agnello Eugene J., Laubach Gerald D. 16-methylene-17 $\beta$ ( $\alpha,\beta$ -oxido-propanoyl)-androstenes. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2915433, 1.12.59.—Соединения общей ф-лы (I) ( $R = H$ ,  $R' = OH$ , или  $R + R' = O$ ,  $X = H$ , Cl, Br, F, J,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ), применя-

емые в терапии в индифферентных средах, а также их  $\Delta^1$ ,  $\Delta^6$  и  $\Delta^1,^6$ -дегидропроизводные получают обработкой соответствующих альдегидов  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . К р-ру из 1 ммоль



моногидрата 16-метилеп- $\Delta^4$ -прегнендиол-11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -дион-3,20-аля-21 в 35 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего 17,5 мл эфира, прибавляют р-р 4 ммоль  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в 17,5 мл эфира, выдерживают 24 часа при 0°, выпаривают в вакууме, остаток растирают с эфиром, фильтруют и получают кристаллич. I ( $R = OH$ ,  $R' = H$ ,  $X = H$ ). И. Алферова

5Л412. Карбоксиалкилированные (в положении 17) 19-норандростен-17-оны-3. Cella John A. 17-carboxyalkylated 17-hydroxy-19-norandrostene-3-ones. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2918463, 22.12.59.—Соединения общей ф-лы (Ia) (A — алкилен или алкилен с 2—3 атомами C), изомеры Ia, имеющие двойную связь в положении 5(10) (Ib) и образующиеся при дельтаонизации Ia и Ib оксикислоты (Iv и Iv'), обла-



дающие свойствами блокировать действие ацетата дексикортикостерона (задержка K и Na), а также снижающие кровяное давление, полученные последовательным действием на 3-метилловый эфир соответствующего 17-алкил эстрадиола  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и  $\text{CO}_2$  и восстановлением выделенного карбоксипроизводного Li в среде  $\text{NH}_3$  и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  с образованием смеси Li-солей 3-метилловых эфиров 17 $\beta$ -окси-17 $\alpha$ -карбоксиалкил-19-нор- $\Delta^2,^{5(10)}$ -андростадиена и 17 $\beta$ -окси-17 $\alpha$ -карбоксиалкил-19-нор- $\Delta^2,^{5(10)}$ -андростадиена. Из этой смеси при контакте с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  получена смесь Ia (A — алкилен) и Ia (A — алкилен), а при контакте с минер. к-той — смесь соответствующих Ib. Карбоксипропиленовые лактоны получают восстановлением 3-метилового эфира соответствующего 17-бутенилаэстрадиола Li в среде  $\text{NH}_3$  и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и омылением образовавшегося енольного эфира в  $\Delta^4$ -он-3, который при действии  $\text{CrO}_3$  окисляется и лактонизируется. К суспензии 10 г Mg в 180 г безводн. эфира при перемешивании медленно прибавляют р-р 44 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в 180 г эфира, затем 120 г I, 2-диметоксизтана и (при начавшейся отгонке эфира) р-р 20 г 3-метилового эфира 17 $\alpha$ -этинилаэстрадиола (II) в 250 г 1,2-диметоксизтана. При достижении т-ры 70° отгонку прекращают; р-р кипятят с обратным холодильником 4 часа, помещают в автоклав, прибавляют 200 г жидкой  $\text{CO}_2$ , перемешивают 12 час. при ~20° и 42 атм, выливают в 2 кг 1%-ного р-ра  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , осадок фильтруют, кристаллизуют из 350 г диоксана, затем (для расщепления комплексного соединения) из 125 г 50%-ного водн. диоксана, подкисленного HCl (к-той) до pH 4 и получают моногидрат 17-карбокси-II (III), т. пл. 200—204° (разл.). К р-ру 8 г III в 500 мл трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  прибавляют при перемешивании 700 г жидкого  $\text{NH}_3$ , затем за 30 мин. 8 г Li, добавляют 200 г  $\text{NH}_3$ , оставляют на 1 час, продувают ~12 час.  $\text{N}_2$ , упаривают в вакууме, остаток перемешивают при ~20° с р-ром 75 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 250 мл воды, смесь извлекают эфиром, экстракт упаривают, к остатку (смесь Ib) прибавляют 50 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 2 г HCl (к-ты), р-р оставляют на 1 час при ~20°, прибавляют воду, извлекают эфиром, экстракт упаривают, остаток растворяют в смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$

также и  
обработкой  
из 1 ммоль

17α-дигидро-  
эфира, при  
вакууме,  
получают  
Алферова  
оложения  
ohn A.  
еп-3-опе-  
.-Соедине-  
нлен  
двойным  
неся при  
r), обла-

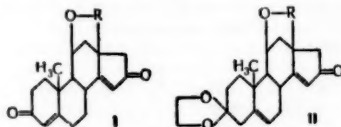
тата де-  
кже сна-  
дователь-  
ствующе-  
станов-  
в среде  
тей 3-ме-  
л-19-но-  
алкенил-  
три кон-  
шпен) и  
к-той—  
вые лак-  
эфира  
еде NH<sub>2</sub>  
еольно-  
3 окис-  
у в 180 г  
прибав-  
I, 2-ди-  
ра) р-р  
(II) в  
70° от-  
лодиль-  
от 200 г  
42 атм,  
фильм  
(для  
е 50%  
ой) до  
(III),  
а трет-  
идного  
е NH<sub>2</sub>,  
арива-  
е р-ром,  
вляют  
1 час,  
экст-  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

этилацетат, хроматографируют на силикагеле, вымывают той же смесью, содержащей 5% этилацетата и получают Ia (A = CH=CH), т. пл. 117—118°. При вымывании той же смесью, содержащей 10% этилацетата получают Ia (A = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), т. пл. 126,5—127° и 137—138°. Смесью 16 (см. выше) разделяют, хроматографируя вышеуказанным способом, получают 16 (A = CH=CH) и 16 (A = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), т. пл. 173—179° (из этилацетата). Сходным путем получен Ig [A = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], т. пл. 114—119°. К р-ру 10 г 3-метилового эфира-17α-(1-метил-3-оксипропил)-Δ<sup>1,3,5(10)</sup>-эстрадиендиола-3,17 в смеси 115 г жидкого NH<sub>3</sub>, 55 г трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и 67 г тетрагидрофурана прибавляют при перемешивании и кипении 4 г Li, кипятят 5 час., дают испариться NH<sub>3</sub>, прибавляют 10 мл воды, упаривают в вакууме при 30°, осадок фильтруют, растворяют в эфире, р-р сушат K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, упаривают, к остатку прибавляют 83 г смеси CH<sub>3</sub>OH, воды и HCl (к-ты) (15:1:1), оставляют на 2 часа при ~20°, прибавляют 430 мл воды, упаривают в вакууме до удаления CH<sub>3</sub>OH, водн. р-р извлекают этилацетатом, экстракт промывают насыщ. р-ром NaCl, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают, остаток кристаллизуют из смеси эфир-этилацетат, перекристаллизуют из смеси эфир-ацетон, сушат 2 часа в вакууме при 60° и получают 17α-(1-метил-3-оксипропил)-19-нор-Δ<sup>4</sup>-андростенон-17β-он-3 (IV), т. пл. 80—90°, вторично — 154—158°, образует прозрачный р-р при 160°. К р-ру 1 г IV в 38 г ацетона прибавляют при сильном перемешивании и 20° р-р 2 г C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 6 мл воды и 3 г конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до появления исчезающего, оранжевого окрашивания р-ра, перемешивают еще 5 мин., прибавляют изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH до исчезновения окраски, 90 мл воды, отгоняют в вакууме ацетон, водн. р-р извлекают этилацетатом, экстракт промывают водой и насыщ. р-ром NaCl, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают, остаток кристаллизуют из ацетона и получают Ia [A = CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>], т. пл. 192—193° (размелч. при 190—191°). С. Окунь

**БЛ413. Способ получения Δ<sup>1,4</sup>-андростадиедиона-3,17.** Rubin Martin. Preparation of 1,4-androstadiene-3,17 dione. Пат. США 2853500, 23.09.58.—Названное соединение, являющееся промежуточным продуктом в синтезе эстрогенных гормонов, получают следующим образом: 50 г смеси 17-эпимеров диангидрина андростанол-3-она-17 (получение см. РЖХим, 1958, № 9, 29920) растворяют в 1 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и медленно добавляют к смеси 68 г Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 50 мл CH<sub>3</sub>COOH и 90 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 300 мл воды. Смесью перемешивают 6 час. при 25°, бензольный слой отделяют, промывают водой (100 мл × 2), затем кипятят 12 час. с 50 г H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 1 л C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 25 мл воды, бензольный слой отделяют, промывают водой, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в спирте, прибавляют р-р 15 г KOH в 500 мл 95%-ного спирта, нагревают 15 мин., нейтрализуют CH<sub>3</sub>COOH, упаривают досуха в вакууме, остаток обрабатывают 50 мл холодной воды и 100 мл эфира, отфильтровывают, промывают эфиром и получают 36 г Δ<sup>1,4</sup>-андростадиедиона-3,17, т. пл. 137—139°. Л. Стекольников

**5Л414. Синтез стероидов.** Wettstein Albert, Anner Georg, Heusler Karl, Ueberwasser Hellmut, Wieland Peter, Schmidlin Julius, Billeter Jean Rene. Verfahren zur Synthese von Steroiden. [CIBA A.-G.] Швейц. пат. 335054, 14.02.59.—Патентуются производные андростадиена фл (Ia—д) и (IIa—д) [R—всюду а COCH<sub>2</sub>, 6 CH(OH), OH<sub>2</sub>, в C(CH<sub>3</sub>)(OH)CH<sub>2</sub>, г CH=CH или д C(CH<sub>3</sub>)=CH], полученные циклизацией соответствующих 2α-ацетонилполигидрофенантронов. От р-ра 0,67 г 2α-ацетонил-2β-карбоксиметил-4β-метил-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,9,10,10аβ-додекагидрофенантрон-1,7-ола-4β (III), (т. пл. 226—228°) в 100 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> отгоняют 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, прибавляют 50 мл р-ра трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (полученного из 0,325 г K в 15 мл C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, упариванием в вакууме досуха, растворением остатка в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, вторичным

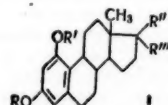
упариванием и растворением остатка в 100 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Р-р кипятят 5 час. в отсутствие влаги, подкисляют 1 мл CH<sub>3</sub>COOH, кипятят 2 часа, охлаждают, прибавляют 15 мл CHCl<sub>3</sub>, промывают водой, р-ром



NaHCO<sub>3</sub> и снова водой (промывную воду экстрагируют CHCl<sub>3</sub>), р-р сушат, упаривают в вакууме, к остатку прибавляют ацетон, осадок отделяют, перекристаллизуют из смеси ацетон-эфир и получают 0,415 г Ia, т. пл. 235—237° (из CH<sub>3</sub>OH-эф.), λ(макс.) 235 мμ (ε 31 600). К р-ру 0,9 г лактона 2α-ацетонил-2β-карбоксиметил-4β-метил-7,2-этилендиокси-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,8,10,10аβ-додекагидрофенантрон-1-ола-4β в 30 мл диоксана прибавляют р-р 2 г KOH в 60 мл воды, нагревают в атмосфере N<sub>2</sub> 3 часа при 85°, охлаждают, прибавляют 2 п. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 8, упаривают в вакууме до 20 мл подкисляют до pH 4, многократно экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, вытяжки промывают водой, сушат, упаривают в вакууме, хроматографируют на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и получают IIa, т. пл. 247—249°, λ(макс.) 229 мμ. Сходным путем получены Id, т. пл. 194—196°, λ(макс.) 236 мμ (сп.) (ε 33 500); Id, т. пл. 160—161°, λ(макс.) 232 мμ (ε 17 100) и Ig. Приведены методы получения исходных соединений. С. Окунь

**5Л415. Получение стероидного соединения.** Kita Donald A., Shull Gilbert M. Preparation of a steroid compound. [Chas. Pfizer & Co., Inc.] Пат. США 2903398, 8.09.59.—Патентуются микробиологич. получение Δ<sup>1,4</sup>-андростадиедиона-3,17 (I), из прогестерона (II), 16-дегидро-II, 11-дезоксикортикостерона, Δ<sup>4</sup>-андростендиона-3,17 и других стероидов, имеющих в положении 4 (или 4 и 16) двойную связь и в положении 17 гидроксил, кетогруппу, алкильный, алкиленовый, алкильный, оксиацетильный, ацетоксиацетильный, или алкилоксиацетильный радикал. Продуцентом является гриб *Pycnodothia* sp. ATCC 11721, который культивируют в аэробных условиях при 20—35° в присутствии указанных стероидов. 100 мл питательной среды (рН 7), содержащей 5% солодового экстракта, 1% сахара, 0,1% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,2% NaNO<sub>3</sub>, 0,05% MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0,05% KCl и 0,001% FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, инокулируют микроорганизмом, прибавляют 50 мг II, ферментируют 7 дней в аэробных условиях при 28°, извлекают 100 мл CHCl<sub>3</sub>, вытяжку упаривают до 2 мл и хроматографируют на силикагеле; наряду с неизменным II, Δ<sup>4</sup>-андростендион-3,17 и двумя стероидами неустановленного строения, в качестве главного продукта р-ции получают I, т. пл. 139—140°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +119,4° (в хлф.). А. Травин

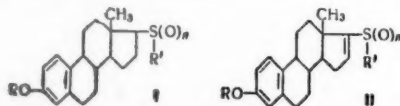
**5Л416. Окисленные в положении 17 производные Δ<sup>1,3,5(10)</sup>-эстрадиендиола-1,3 и их простые и сложные эфиры.** Jin James. 17-oxygenated estra-1,3,5(10)-triene-1,3-diols, and the corresponding esters and ethers. [G. D. Searle & Co.] Пат. США 2861086, 18.11.58.—



Соединения общей ф-лы (I) (R = H, низший алкил или арил, R' = H или низший алкил, R'' = H, R''' = OH, или R'' + R''' = O) получают нагреванием соответствующих стероидов с Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> в присутствии CH<sub>3</sub>COOH

с последующей этерификацией полученного соединения. К суспензии 80 г эстрона в 2000 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $< 30^\circ$  и перемешивании добавляют по частям в течение 10 мин. 329 г  $\text{Pb}(\text{OHCOO})_4$ , взбалтывают 20 мин., экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют на флоризиле, вымывают смесью  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{гексан}$  (4:1), продукт перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают ацетат  $\Delta^{1,4}$ -эстрадиен-10-диона-3,17 (II), т. пл. 255–258°. К суспензии 3 г II в 25 г  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  добавляют следы конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взбалтывают, гомогенизируют, затем оставляют на 2 часа при  $\sim 20^\circ$ , добавляют воду, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают последовательно разб.  $\text{KHSO}_4$  и водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают диацетат  $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстрадиендиол-1,3-она-17 (III), т. пл. 183–185°. Р-р 4 г III в смеси 115 г  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 17 г 15%-ной  $\text{HCl}$  кипятят 2,5 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ , выливают на лед, экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт промывают водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают I ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{R}'' + \text{R}''' = \text{O}$ ), т. пл. 248–251°. В близких условиях получают I (приведены  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$ ,  $\text{R}'''$  или  $\text{R}'' + \text{R}'''$  и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , 248–251;  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , 195–203;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}$ ,  $\text{O}$ , —;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{O}$ , 161–163;  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 149–152;  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}$ , —. Л. Стекольников

5Л417. 17-алкилсульфонил- и 17-алкилсульфинил-эстратриенолы-3. Dodson Raymond M., Soliman Paul B. 17-alkylsulfonfyl and 17-alkylsulfinyl-estratrien-3-ols, [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2882283, 14.04.59.—Соединения общих ф-л (I) и (II) ( $\text{R} = \text{H}$ , низший алкил или низший ацил,  $\text{R}' = \text{низший алкил}$ ,



$n = 1-2$ ), обладающие вируцидным действием, получают окислением 17-алкилтио- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстратриенола-3 или его производных действием надкислот, напр., надбензойной к-ты (III). К р-ру 12,2 кг  $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстратриенол-3-тиола-17 в 4,82 кг  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 300 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляют в течение 5–10 мин. при  $\sim 25-35^\circ$ , р-р 6,64 кг  $\text{CH}_3\text{J}$  в 50 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем добавляют в течение 5 мин. 1300 л воды и 21 л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , осадок отделяют, промывают водой, перекристаллизовывают из  $\text{C}_6\text{H}_6$  и получают 17β-метилтио- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстратриенол-3 (IV), т. пл. 143°,  $[\alpha]_D^{25} = +61,7^\circ$  (в  $\text{CHCl}_3$ ). К р-ру 3,02 кг IV в 200 л  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют в течение  $\sim 30$  мин. бензольный р-р 62 л 0,166 М III, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси диметилформамид- $\text{C}_6\text{H}_6$ -технич. гексан и получают I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $n = 1$ ), т. пл. 287–290° (разл.). В близких условиях получены I (приведены  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $n$  и т. пл. в  $^\circ\text{C}$ ):  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , 2, 298–300, ацетат, т. пл. 216–218°;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 1—; и II.  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , 1, 267–268;  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , 2, 229–231,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 1, —;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 2,—. Л. Стекольников

5Л418. 9-амино-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголон и его производные. Fornefeld Eugene J., Kornfeld Edmund C. 9-amino-7-methyl- $\Delta^{10}$ -ergolene and derivatives thereof. [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2864822, 16.12.58.—9-амино-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголон (I) и его карбоксидные производные, усиливающие родовую деятельность, получают обработкой 9-окси-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголена (II)  $\text{HCN}$  в присутствии  $\text{BF}_3$  при 20–30° с последующим гидролизом полученного продукта. Смесь 118 г N-бензоилиндолинпропионовой-3 к-ты (J. Chem. Soc., 1931, 3158) и 200 мл  $\text{SOCl}_2$  оставляют на 30 мин. при  $\sim 20^\circ$ , осторожно нагревают 20 мин. на паровой бане

избыток  $\text{SOCl}_2$  отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 200 мл сухого  $\text{CS}_2$ , р-р добавляют при перемешивании к суспензии 240 г  $\text{AlCl}_3$  в 1750 мл  $\text{CS}_2$ , кипятят 1 час, обрабатывают при перемешивании смесью 500 г льда, 250 мл конц.  $\text{HCl}$  и 500 мл воды, охлаждают,  $\text{CS}_2$  отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют 2 л  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт промывают разб.  $\text{NaOH}$ , высушивают  $\text{MgSO}_4$ , выпаривают в вакууме до небольшого объема и кристаллизуют из петр. эфира, осадок отделяют, промывают петр. эфиром, перекристаллизовывают из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  + петр. эфир и получают N-бензоил-5-кето-1,2,2,3,4,5-гексагидробенз-[cd]-индол (III), т. пл. 146–147°. Р-р 304,7 г III в 2200 мл лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают до 40°, освещают лампой в 250 ат, добавляют по частям в течение 5 мин. при перемешивании 352 г перброма бромидата пиридина, нагревают до 60° и оставляют на 30 мин. при 55–60°, затем освещают активированным углем, фильтруют и выпаривают до небольшого объема в вакууме. Остаток растворяют в 2200 мл  $\text{CHCl}_3$ , р-р промывают многократно водой, высушивают  $\text{MgSO}_4$ , р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из 2200 мл смеси 1:1  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + эфир (1:1) и получают N-бензоил-4-бром-5-кето-1,2,2,3,4,5-гексагидробенз-[cd]-индол (IV), т. пл. 180,5–181,5°. Смесь 1200 мл метиламина и 300 г этиленкетала хлорацетона нагревают 25 час. в автоклаве при 160–165°, охлаждают, избыток метиламина отгоняют, остаток растворяют в эфире, смешивают с р-ром 130 г  $\text{KOH}$  в 65 мл воды, эфирный р-р, сушат  $\text{KOH}$ , эфир отгоняют и остаток перегоняют. Фракцию, с т. кип. 158–162° растворяют в 2 л сухого эфира, пропускают  $\text{HCl}$  (газ) и осаждают хлоридатэтиленкетала метиламиноацетона (V), т. пл.  $\sim 165-167^\circ$ . К суспензии V в 1 л сухого эфира, добавляют при перемешивании р-р 110 г  $\text{KOH}$  в 55 мл воды и твердый  $\text{KOH}$ , эфирный слой отделяют, эфир отгоняют, остаток перегоняют, получают этиленкеталь метиламиноацетона (VI), т. кип.  $\sim 158-159^\circ$ . Смесь 270 г IV, 307 г VII и 4500 мл сухого  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят 21 час. в атмосфере  $\text{N}_2$ , охлаждают, фильтруют, фильтрат многократно промывают ледяной водой, экстрагируют холодной разб.  $\text{HCl}$  ( $3 \times 0,5$  л), экстракт быстро добавляют к избытку ледяного разб. р-ра  $\text{NaOH}$ , смесь экстрагируют 1 л  $\text{CHCl}_3$ , высушивают  $\text{MgSO}_4$ , осветляют активированным углем,  $\text{CHCl}_3$  отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из ацетона и получают этиленкеталь N-бензоил-5-кето-4-(N-метил-N-ацетонил)-амино-1,2,2,3,4,5-гексагидробенз-[cd]-индола (VIII), т. пл. 135–137°. Р-р 20 г VII в смеси 250 мл конц.  $\text{HCl}$  250 мл воды, выдерживают в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение  $\sim 120$  час. при 37°, охлаждают, осветляют углем, концентрируют в вакууме до небольшого объема, остаток обрабатывают избытком  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 100$  мл), экстракты выпаривают досуха в вакууме при  $\sim 20^\circ$ , остаток измельчают, смешивают с 75 мл смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир (1:1), р-ритель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -эфир и получают 5-кето-4-(N-метил-N-ацетонил)-амино-1,2,2,3,4,5-гексагидробенз-[cd]-индол (VIII), т. пл.  $\sim 105-107^\circ$ . 10 г VIII растворяют в 400 мл абс. спирта (перемешивание в атмосфере  $\text{N}_2$ , 40°), охлаждают до  $-20^\circ$ , добавляют 3 эквивалента  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , перемешивают 10 мин. при  $-10^\circ$ , осадок отделяют, промывают холодной водой,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и эфиром и получают 9-кето-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголон (IX), т. пл.  $\sim 145-147^\circ$ . Смесь 10 г IX, 10 мл воды и 200 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  обрабатывают 1,5 г  $\text{NaNH}_2$ , перемешивают 2 часа, разбавляют 150 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 25 мл воды, нагревают до кипения, осветляют углем, концентрируют до небольшого объема в вакууме, осадок отфильтровывают, промывают водой,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , высушивают и получают 9-окси-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголон (X), т. пл. 210–220°. К суспензии 5 г X в 500 мл жидкого  $\text{HCl}$  при охлаждении льдом медленно добавляют 200 мл эфирата  $\text{BF}_3$ , смесь оставляют на  $\sim 16$  час. при  $\sim 25^\circ$ ,

избыток  
ляют 10  
осадок  
воды, ф  
стализо  
получа  
242–244  
тит 4 ч  
углем, ф  
гидрат  
ром и п  
— 303—  
обработ  
вают, п  
эфиром,  
лучают  
пириди  
хлорид  
насыщ.  
экстра  
 $\text{CHCl}_3$ ,  
миним.  
из сме  
тил-4-(  
оксбес  
Получе  
лен, т.  
метил-4

5Л418  
Edm u  
xuegol  
18.11.5  
вую до  
а R =  
р-цней

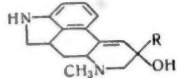
органи  
образ  
пенин  
бавля  
медле  
тепло  
РКХ  
часов  
бавля  
вают,  
Ia, т.  
води.  
отфи.  
на в  
услов  
т. пл.

5Л  
Che  
3-асу  
Inc.]  
стен  
H2SC  
Zn-п  
Этим  
окис  
ксп-  
мат  
3-ап  
186,  
дик  
ток



избыток HCN отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 100 мл смеси  $\text{CHCl}_3$ -вода, нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$ , осадок отфильтровывают, смешивают с 25 мл горячей воды, фильтруют, осадок промывают водой, перекристаллизуют из смеси диметилформамид- $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 9-формамидо-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголен (XI), т. пл. 242—244° (разл.). Р-р 5 г XI в 125 мл конц.  $\text{HCl}$  кипятят 4 часа в атмосфере  $\text{N}_2$ , освещают активированным углем, фильтруют, концентрируют в вакууме, трихлоридрат I отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром и перекристаллизуют из водн. спирта, т. пл. ~303—305°. Р-р 2,3 г трихлоргидрата I в ~50 мл воды обрабатывают избытком  $\text{NaHCO}_3$ , осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и эфиром, перекристаллизуют из этилацетата и получают I, т. пл. 165—166°. К р-ру 0,88 г I в 41 мл пиридина добавляют 0,88 г 3,4,5-триметоксibenzoил-хлорида, выдерживают 17 час. при 0° вносят в 50 мл насыщ. р-ра  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  (3 × 50 мл), экстракты промывают водой, высушивают  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из миним. кол-ва теплого  $\text{CH}_3\text{OH}$ , перекристаллизуют из смеси диметилформамид- $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 7-метил-4-(3',4',5'-триметоксibenzoил)-9-(3',4',5'-триметоксibenзамид)- $\Delta^{10}$ -эрголен, т. пл. 275—280° (разл.). Получены также 9-ацетидамо-4-ацетил-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголен, т. пл. 212—214° (разл.), 4-ацетил-9-бензамидо-7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголен, т. пл. 228—229° (разл.).

Л. Стекольников  
51419. Замещенные оксирголены. Kornfeld Edmund C., Bruce Granville. Substituted hydroxyergolenes. [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2861074, 18.11.58.—Обладающие способностью усиливать родовую деятельность соединения общей ф-лы (Ia—г, где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) получены р-цией 7-метил- $\Delta^{10}$ -эрголена-9 (II) с  $\text{RMgBr}$  или  $\text{Li}$ -



органич. соединением и последующим разложением образовавшегося металлоорганич. соединения. К суспензии 14,6 г  $\text{Li}$  в 350 мл сухого эфира медленно прибавляют 148 г  $\text{CH}_3\text{I}$ , р-р перемешивают ~30 мин. и медленно при охлаждении льдом прибавляют 200 мл теплого р-ра 10 г II в анизоле (получение II, см. РЖХим, № 15, 51399). Смесь перемешивают несколько часов при ~20°, оставляют на 16 час., медленно прибавляют 150 мл ледяной воды, осадок отфильтровывают, перекристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают Ia, т. пл. 206—208°. I и Ia растворяют в 25 мл безводн. спирта, через р-р пропускают  $\text{HCl}$  (газ), осадок отфильтровывают, промывают безводн. эфиром, сушат на воздухе и получают дихлоргидрат Ia. В сходных условиях получают Ib, т. пл. 204—206° (разл.), Iv, т. пл. 198—202° (разл.) и Ig, т. пл. 219—220° (разл.).

Л. Стекольников  
51420. 3-ацетоксиген - 7,11-кето -  $\Delta^{8,22}$ -эргостадиены. Chamberlin Earl M., Chemerda John M. 3-acetoxy-7,11-keto- $\Delta^{8,22}$ -ergostadienes. [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2854464, 30.09.58.—7,11-Диоксиген- $\Delta^{8,22}$ -эргостены легко окисляются смесью  $\text{CrO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 10—25° в 7,11-дикетонны, гидрирующиеся  $\text{Zn}$ -пылью и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 100° в 7,11-дикетозергостаны. Этим способом соответствующие 7,11-диоксисоединения окислены в (указаны в-во, т. пл. в °C и  $[\alpha]_D^{25}$ ) 3-ацетоксиген-7,11-дикето- $\Delta^{8,22}$ -эргостадиены, 135—136° (после хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); —; метиловый эфир (МЭ) 3-ацетоксиген-7,11-дикето- $\Delta^{8,22}$ -биснораллохоленовой к-ты, 186,5—187,5, +38,7 (с 1,04;  $\text{CHCl}_3$ ); МЭ 3-ацетоксиген-7,11-дикето- $\Delta^{8,22}$ -холеновой к-ты, 114—115 (из сп.); —; 3-ацетоксиген-7,11-дикето-8-дегидротигогенин, 226—227 (из

$\text{CH}_3\text{OH}$ ), —14 (с 0,813;  $\text{CHCl}_3$ ); 3-ацетоксиген- $\Delta^8$ -аллопрегнентрион-7,11,20 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) +71 (с 1,42;  $\text{CHCl}_3$ ), которые гидрированы в 3-ацетоксиген-7,11-дикето- $\Delta^{22}$ -эргостен (I), 196—198 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —25 (с 1;  $\text{CHCl}_3$ ); МЭ 3-ацетоксиген-7,11-дикетобиснораллохоленовой к-ты (II, III к-та), 230,5—231,5 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —14,5 (с 1,55;  $\text{CHCl}_3$ ); МЭ 3-ацетоксиген-7,11-дикетохоленовой к-ты, 162—163 (из сп.); —; 3-ацетоксиген-7,11-дикетотигогенин, 241—243, —72 (с 0,827;  $\text{CHCl}_3$ ); 3-ацетоксиген-аллопрегнентрион-7,11,20, 214—215 (из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), —. II получен также другим путем: в р-р I в 100 мл  $\text{CHCl}_3$  пропускают при 0° расчетное кол-во  $\text{O}_2$ , приливают 100 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , постепенно добавляют при ~5° смесь 0,5 г  $\text{CrO}_3$ , 0,75 мл воды и 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  через 16 час. добавляют 5 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , отгоняют р-ритель в вакууме, остаток встряхивают с разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , от органич. слоя отгоняют р-ритель, продукт растворяют в 200 мл эфира, добавляют 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2 мл воды, размешивают 21 час, из образующейся  $\text{Na}$ -соли III выделяют III, т. пл. 235—238°,  $[\alpha]_D^{25} + 24,6^\circ$  (с 1,38;  $\text{CHCl}_3$ ); III этерифицируют  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в II. II восстанавливают по Кижнеру и гидролизуют в МЭ 3-оксиген-11-кетобиснораллохоленовой к-ты, т. пл. 177—179°,  $[\alpha]_D^{25} + 41^\circ$ . Э. Бамдас

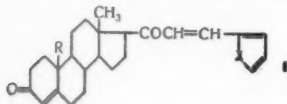
51421. 11,14-перекиси замещенных эргостадиенов. Laubach Gerald D. 11, 14-peroxides of substituted ergostadiene compounds. [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2877221, 10.03.59.—Являющиеся промежуточными продуктами синтеза физиологически активных стероидов 11,14-перекиси ацетата  $\Delta^{6,8,22}$ -эргостатриенола-3β (1а-перекись), ацетата  $\Delta^{6,8}$ -аллопрегнадиенола-3β-она-20 (1б) и диацетата  $\Delta^{6,8}$ -аллопрегнадиенола-3β, 21-она-20 (1в) получены пропусканием  $\text{O}_2$  в освещаемые лампой накаливания спирт. р-ры соответствующих  $\Delta^{6,8}(14),9(11)$  производных. Р-р 1,8 г 3-ацетата  $\Delta^{6,8}(14),9(11)$  эргостатриенола-3β в 1,5 л спирта, содержащий 0,01 г эозина, облучают 8 час. 200-ваттной лампой пропускающей сильную струю  $\text{O}_2$  и поддерживая т-ру 30—35°, затем р-р концентрируют в вакууме, остаток промывают холодным  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают 0,890 г неочищ. 1а, т. пл. 152—154°. 0,435 г 1а хроматографируют на активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вымывают смесью  $\text{C}_6\text{H}_6$  + петр. эфир и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , кристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают чистый 1а, т. пл. 164,6—166,4. В сходных условиях получены 1б и 1в.

Л. Стекольников

51422. 1-дегидро-11-кетопрогестерон. Eppstein Samuel H., Meister Peter D., Weintraub Adolph. 1-dehydro-11-keto progesterone. [The Upjohn Co.]. Пат. США 2883400, 21.04.59.—Обладающий противовоспалительным и глюкокортикоидным действием 1-дегидро-11-кетопрогестерон (I) получен действием грибов рода *Septomyxa* на 11α-оксипрогестерон (II) с последующим окислением выделенного 11α-оксиген-1-дегидропрогестерона (III). 25 л среды, содержащей 1% глюкозы и 1% кукурузного экстракта подщелачивают 49 мл 25%-ного  $\text{NaOH}$  до pH 5,1, стерилизуют 35 мин. при 120°, охлаждают, пропускают воздух со скоростью 0,25 л/мин. при перемешивании, охлаждают до 25—28°, инокулируют суспензией спор *Septomyxa affinis* в изотонич. р-ре  $\text{NaCl}$ , культивируют 25 час., добавляют р-р 5 г II в 250 мл дипропиленгликоля, ферментируют 25 час., ферментационную среду экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 × 6 л), экстракт промывают водой, промывную жидкость экстрагируют 1 л  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракты высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (~16 час) упаривают досуха, остаток растворяют с 25 мл эфира, дважды перекристаллизуют из  $\text{CH}_3\text{OH}$  и получают I, т. пл. 232,5—234°,  $[\alpha]_D^{25} + 117^\circ$  (хлф.), λ(макс.) 248 мμ(сп.) (ε 18000). I в II растворяют в 30 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , содержащих 300 мг  $\text{CrO}_3$  и 1 каплю воды, оставляют на ~16 час. при ~20°, добавляют 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , экстракт промывают 2%-ным р-ром  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают досуха в вакууме, остаток триж-

ды кристаллизуют из ацетона, и получают I, т. пл. 179—181°.

5Л423. 21-фурфурилен- и 21-тенилиденпрогестеро- ные прогестерона и 19-норпрогестерона. Dodson Raymond M. (21-furfurylidene and 21-thenylidene derivatives of progesterone and 19-norprogesterone. [G. D. Searle & Co.], Пат. США 2862924, 2.12.58.—Патентуются гетероцикл. производные дикетостероидов общей ф-лы (I). В частности, патентуются следующие соединения: 21-фурфуриленпрогестерон (II), 21-фурфури-



R = H, CH<sub>3</sub> (X = O, S или другие метал- лойды VI группы

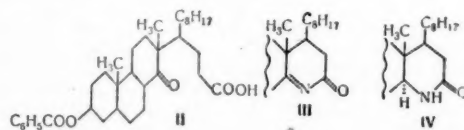
лиден-19-норпрогестерон (III); 21-тенилиденпрогесте- рон (IV) и 21-тенилиден-19-норпрогестерон (V). I по- лучают: а) конденсацией фурфуrolа (VI) или α-тиофе- нового альдегида с Δ<sup>3</sup>-прегненол-3-оном-20 (VII) или соответствующим 19-нор соединением и последующим окислением по Оппенгауэру получаемых в-в или б) р-цией VI или α-тиофенового альдегида с 3-алкокси- Δ<sup>3,5</sup>-прегнадиеноном-20 или 3-алкокси-Δ<sup>3,5</sup>-19-норпрегна- диеноном-20 и гидролизом эфира енола. Примеры: а) 632 ч. VII и 384 ч. VI растворяют при нагревании в 8000 ч. спирта, прибавляют р-р CH<sub>3</sub>ONa (из 200 ч. Na и 2800 ч. CH<sub>3</sub>OH), оставляют на 12 час. при 20°, нагре- вают до 50° и разбавляют водой. Выпавший 21-фур- фурилен-Δ<sup>3</sup>-прегненол-3-он-20 (VIII), отфильтровы- вают и промывают 50%-ным CH<sub>3</sub>OH, т. пл. 99—100,5° (многократно из водн. CH<sub>3</sub>OH и ацетона). Из смеси 3 ч. VIII, 87 ч. толуола и 30 ч. циклогексанона отго- няют 55 ч. р-рителя, прибавляют р-р 3 ч. изопропилата Al в 13 ч. толуола, нагревают 20 мин., выливают в 100 ч. насыщ. р-ра виннокислого K, Na, р-ритель отго- няют с паром, получают II, т. пл. 154—157° (много-кратно из водн. CH<sub>3</sub>OH и ацетона) (затвердевает и затем т. пл. 167—168°), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +217° (с 1; CHCl<sub>3</sub>), λ(макс.) 241 мμ (ε 19800) и 320 мμ (ε 25700). Бензоль- ный р-р неперекристаллизованного II хроматографией на SiO<sub>2</sub> разделяют на два изомера: первый изомер вы- мывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, т. пл. 170,5—171,5°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +225° (с 1; CHCl<sub>3</sub>), второй — элюируют 5% р-ром этилацетата в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, т. пл. 208—209° (из разб. ацетона), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +281,5° (с 1; CHCl<sub>3</sub>). Аналогичным образом конденсацией VII с α-тиофеновым альдегидом и последующим окисле- нием 21-тенилиден-Δ<sup>3</sup>-прегненол-3-она-20 с т. пл. 123— 125° (из разб. CH<sub>3</sub>OH и ацетона) и получают IV, λ(макс.) 5,98, 6,02, 9,02 м. б) К р-ру 100 ч. 19-норпро- гестерона в 570 ч. очнщ. диоксана прибавляют 90 ч. триэтилового эфира ортомуравьиной к-ты, охлаждают до 10,5°, приливают р-р 2,44 ч. моногидрата п-толуол- сульфокислоты в 280 ч. диоксана и 0,1 ч. спирта, оставляют на час при 20°. Образовавшийся красный р-р обрабатывают 50 ч. КОН в 500 ч. воды и выливают в воду, выделяющийся 3-этоксис-Δ<sup>3,5</sup>-19-норпрегнадиен- он-20 отфильтровывают и вносят в р-р C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (из 30 ч. Na и 1200 ч. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) прибавляют 70 ч. фурфу- рола, оставляют на 15 час. при 20°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир удаляют, остаток нагревают 30 мин. с CH<sub>3</sub>COOH (630 ч. лед. CH<sub>3</sub>COOH в 200 ч. воды), разбавляют водой, отфильтро- вывают, перекристаллизуют из смеси разб. ацето- на и CH<sub>3</sub>OH, получают III λ(макс.) 241 мμ (ε 20000) и 320 мμ (ε 25800). Аналогично получают V, λ(макс.) 5,98, 6,03, 9,02 м. Полученные в-ва сходны по струк- туре с дезоксикортикостероном, но являются его анта- гонистами, что ограничивает их терапевтич. примене- ние, они применяются при лечении воспалительных процессов, напр., радужной оболочки глаза и способ- ствуют выведению Na из организма с мочой.

Л. Клейменова

#### 5Л424. Δ<sup>8</sup>-биснораллохоланаты. Chamberlin

Earl M., Chamerda John M. Δ<sup>8</sup>-bisorallocholane- nates. [Merck & Co., Inc.] Пат. США 2852536, 16.09.58.— Патентуется способ получения фармакологически ак- тивных производных циклопентанполигидрофенантра- на, имеющих функциональные группы в положении 11. Суспензию 200 мг 3-ацетата Δ<sup>8(9)</sup>,22-эргостадие- н-3,7,11 в 10 мл CH<sub>3</sub>COOH, обрабатывают 100 мг Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, разбавляют водой, экстрагируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, вытяжку упаривают в вакууме, остаток перекристаллизуют из CH<sub>3</sub>OH и получают 40 мг ацетата Δ<sup>8,22</sup>-эргостадие- н-3-диона-7,11 (I), т. пл. 121—123°. Горячий р-р 100 мг I в 5 мл CH<sub>3</sub>COOH и 0,1 мл воды обрабатывают 250 мг Zn, смесь нагревают 3 часа при ~100°, прибавляют воду, извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, экстракт упаривают, осадок пе- рекристаллизуют из CH<sub>3</sub>OH и получают 70 мг ацета- та Δ<sup>22</sup>-эргостадие-3-диона-7,11 (II), т. пл. 196—198°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —25° (с 1; хлф.). 1 г II растворяют в 100 мл CHCl<sub>3</sub>, пропускают (охлаждая на льду) O<sub>3</sub>, разбавляют 100 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH, охлаждают до 5°, прибавляют р-р 0,5 г хромовой к-ты в 0,75 мл воды и 50 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH, оставляют на ~16 час. прибавляют 5 мл CH<sub>3</sub>OH, упаривают в вакууме, остаток растворяют в смеси 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:2; 2 × 75 мл) бензольный р-р высуши- вают MgSO<sub>4</sub>, упаривают, остаток растворяют в 200 мл эфира, перемешивают 21 час. с 5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 2 мл воды. Осадок отделяют, высушивают в вакууме, суспенди- руют в 25 мл эфира, постепенно прибавляют 25 мл 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 100 мл эфира, водн. слой отделяют, экстрагируют 50 мл эфира, эфирные р-ры сушат MgSO<sub>4</sub>, упаривают, остаток перекристаллизуют из эфира и получают 3-ацетат 3-окси-7,11-дикетобиснораллохо- лановой к-ты (III), т. пл. 235—238°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> 24,6, (с 1,38; хлф.). 125 мг III суспендируют в 25 мл эфира, прибав- ляют CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, упаривают и получают метиловый эфир III (IV), т. пл. 226,5—229°. К 5 г IV и 2,07 г порошко- образного КОН прибавляют 25 мл диэтиленгликоля и 2,3 мл 85%-ного гидразингидрата, нагревают 1 час при 130—140°, затем еще 2 часа при 195—200°, охлаж- дают, растворяют в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и воде, подкисляют 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, бензольный слой отделяют, водн. слой экстра- гируют C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (3 × 50 мл), экстракты промывают во- дой, сушат MgSO<sub>4</sub>, концентрируют в вакууме досуха, остаток растворяют в эфире, прибавляют эфирный р-р CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, эфир отгоняют, остаток перекристалizzly- вают из CH<sub>3</sub>OH и получают метиловый эфир 3-оксис-11-кетобиснораллохолановой к-ты, т. пл. 177,5—180,5°. Окислением соответствующих Δ<sup>8</sup>-7,11-диоксипроизвод- ных и последующим восстановлением двойной связи получены также: метиловый эфир ацетата 3-оксис-7,11-дикетохолановой к-ты, т. пл. 162—163°; ацетат 3-оксис- 7,11-дикетотригенина, т. пл. 241—243° и ацетат алло- прегнанол-3-триона-7,11,20, т. пл. 214—215°.

5Л425. Способ получения 15-аза-d-гомохолестана- ла. Хаяцу Рейти [Саккэ кабусики кайся]. Японск. пат. 874, 21.02.59.—15-аза-d-гомохолестанол (I) полу- чают следующим путем: (кетакрбионовая к-та)-бен- зоат-3β ф-лы (II) обрабатывают NH<sub>3</sub> с образованием



лактама II, который обработкой галонным водородом изомеризуют в лактам ф-лы (III), гидрируют III в присутствии катализатора в нейтр. среде до лактама ф-лы (IV), а затем восстанавливают LiAlH<sub>4</sub> или алко- гольютом щел. металла до I. Р-р II в 60 мл спирта на- сыщают NH<sub>3</sub> в течение 1 часа при 0°, нагревают в запаянной трубке 10 час. при 100°, реакционную смесь упаривают в вакууме, остаток растворяют в 400 мл

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, хр- 85 г очнщ. 3-й фракц. 218°, λ(макс.) 500 мμ лед. в течени. вакуум. лют 420° и 1669 см<sup>-1</sup> смеси эт. ние 6 час. H<sub>2</sub>), фил. кристалл. 258—262° 100 мг IV лют 100° водн. эфр. и отгонк. лизацией 4 λ(макс.) иглы, т. 5Л426. продукт el. 3-охол. paration. 27.10.50.— тиготриб. нессина в прису- ния (III) IV обра- к-те и г. пиридин. К р-ру 5 г и 0,15 ч. крашен. раство- вают из- бавне, ос- сушат, эфир и мому р- чение 5 26,7 ч. обрабат- экстрап- в водо- остаток т. пл. 40 ч. вани CH<sub>3</sub>COO- деляют эфир, получа- 188°. 1 пере- эфир деляют ме. Ос- фильт λ(макс.) 259—2 (ε 150) 5Л427. вой во- ного о- ков. M dal I skych a те 15.08. ющий

berlin  
Shocholena  
16.09.58.  
тески ак-  
фенантре-  
режении II.  
центрипола-  
Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
жну упа-  
ывают на  
тадиенол-  
р 100 мг  
ют 250 мг  
бавляют  
осадок пе-  
100 мг аце-  
196—198°.  
м.л. СНСl<sub>3</sub>  
ют 100 м.  
р-р 0,5 г  
CH<sub>3</sub>COOH,  
ОН, упа-  
и 5%-ной  
высуши-  
в 200 м.  
м.л. воды.  
успенди-  
ют 25 м.  
отделяют,  
ат MgSO<sub>4</sub>.  
из эфира  
аллохола-  
(с 1,38;  
прибав-  
ый эфир  
порочно-  
николя  
от 1 час  
охлаж-  
50%-ной  
экстра-  
вают во-  
досуха,  
эфирный  
лизовы  
оксид-11-  
5—180,5°.  
роизвод-  
ой связи  
оксид-7,11-  
3-оксид-  
ат алло-  
Л. С.  
лестано-  
Японск.  
) полу-  
(та)-бен-  
ованнем

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, хроматографируют на колонке, наполненной 85 г очищ. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при вымывании CH<sub>3</sub>OH из 2 и 3-й фракций выделяют 620 мг лактама II, т. пл. 215—218°, λ(макс.) 3380, 1709 и 1635 см<sup>-1</sup> (в нуйоле). 500 мг лактама II растворяют в 15 мл CHCl<sub>3</sub>, вводят в течение 3 час. при 0—2° сухой HCl, упаривают в вакууме и кристаллизацией остатка из ацетона выделяют 420 мг III, т. пл. 218—221°, λ(макс.) 1712, 1672 и 1669 см<sup>-1</sup> (в нуйоле). 150 мг III растворяют в 40 мл смеси этилацетата и спирта (1:1), гидрируют в течение 6 час. в присутствии PtO<sub>2</sub> (поглощается 0,7 моля H<sub>2</sub>), фильтруют, упаривают в вакууме и 3-кратной кристаллизацией из спирта выделяют 90 мг IV, т. пл. 258—262°, λ(макс.) 3220, 1712 и 1670 см<sup>-1</sup> (в нуйоле). 100 мг IV суспендируют в 30 мл абс. эфира, прибавляют 100 мг LiAlH<sub>4</sub>, кипятят 5 час., смесь разлагают водой, эфиром, эфирный слой промывают водой, сушат и отгонкой р-рителя выделяют 45 мг масла, кристаллизацией которого из смеси ацетона со спиртом выделяют 45 мг I, т. пл. 139—142° (из ацетона + сп.), λ(макс.) 3400 и 3208 см<sup>-1</sup> (в нуйоле) [шкрат, желтые илы, т. пл. 176—177°]. С. Петрова

5J1426. 3-оксо-Δ<sup>1,4</sup>-конадиенин и промежуточные продукты синтеза. Bagan John S., Parro Raphael. 3-оксо-Δ<sup>1,4</sup>-dienine and intermediates for its preparation. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2910470, 27.10.59.—3-оксо-Δ<sup>1,4</sup>-конадиенин (I), обладающий противогрибковым действием, получают превращением конесина в 3-оксо-Δ<sup>5</sup>-конадиенин (II), который гидрируют в присутствии металлич. катализатора в β-оксиконадиенин (III), окисляемый H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в 3-оксоконадиенин (IV). IV обрабатывают смесью HBr + Br<sub>2</sub> в низшей органич. к-те и получают 2,4-дигибром-IV, который нагревают в пиридине или алкилированном пиридине и получают I. К р-ру 5 ч. II в 50 ч. CH<sub>3</sub>OH добавляют 100 ч. 0,6 M HCl и 0,15 ч. PtO<sub>2</sub>, перемешивают в атмосфере H<sub>2</sub> до прекращения поглощения H<sub>2</sub>, прибавляют CH<sub>3</sub>OH до растворения осадка, фильтруют, фильтрат обрабатывают избытком р-ра NaOH, выпаривают на паровой бане, охлаждают осадок, отделяют, промывают водой, сушат, перекристаллизуют из смеси эфира-петр. эфир и получают III, т. пл. 169—171°. К перемешиваемому р-ру 15 ч. III в 100 ч. CH<sub>3</sub>COOH добавляют в течение 5 мин. 19,1 ч. смеси 12,3 ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 ч. воды и 26,7 ч. хромовой к-ты при t-ре <22°. Через 3 мин. обрабатывают 5 ч. пропанола-2, разбавляют водой, экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, экстракт разбавляют р-ром NaOH и водой, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выпаривают досуха в вакууме, остаток кристаллизуют из петр. эфира и получают IV, т. пл. ~145—146°. К смеси 4,7 ч. IV в 20 ч. CH<sub>3</sub>COOH и 40 ч. 1 M HBr в CH<sub>3</sub>COOH добавляют при перемешивании в течение 35 мин. р-р 4,63 ч. Br<sub>2</sub> в 40 ч. CH<sub>3</sub>COOH, перемешивают 1 час, охлаждают, осадок отделяют, промывают небольшим кол-вом CH<sub>3</sub>COOH и эфира, сушат, перекристаллизуют из спирта и получают бромидат 2,4-дигибром-IV (V) т. пл. ~185—188°. 1 ч. V в 5 ч. β-колидина кипятят 7 мин. при перемешивании, охлаждают, перемешивают со 100 ч. эфира и 50 ч. насыщ. р-ра NaHCO<sub>3</sub>, органич. слой отделяют, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выпаривают досуха в вакууме. Остаток обрабатывают петр. эфиром, фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме и получают I, λ(макс.) 242 мμ (E 14000) (в CH<sub>3</sub>OH), йодметилат, т. пл. 259—261°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +59,6 (с 0,27; хлф.) λ(макс.) 224 мμ (ε 15000) (в CH<sub>3</sub>OH). Ю. Зеликсон

5J1427. Способ и установка для переработки соковой воды картофеля — отхода производства картофельного крахмала, в сырье для производства антибиотиков. Malinský Vladimír, Malcher Josef, Medař Karel. Způsob a zařízení pro zpracování škrobářských hlizových vod na surovinu pro výrobu antibiotik a technickou mikrobiologii. Чехосл. пат. 91416, 15.08.59.—Соковую воду подают в непрерывнодействующий выпарной аппарат, концентрируют до 23—

27% сухих в-в и сушат в распылительной сушилке. Продукт применяется для приготовления питательной среды для получения антибиотиков. Приведено описание и чертеж установки.

3. Смелый  
5J1428. Способ получения нового антибиотика амаромицина. Хата Годзю, Сано Кэйган [Китасато кэнкюсё (сёданходзин), Японск. пат. 449, 25.01.57.—Амаромицин (I) получают культивированием *Streptomyces flavochromogenes* в питательной среде при 24—34°, после чего культуральную жидкость при pH 1—10 извлекают органич. р-рителем и из экстракта выделяют I. 50 л питательной среды, содержащей глюкозы 2%, пептона 0,5%, мясного экстракта 0,5%, сухих дрожжей 0,3%, NaCl 0,5% и CaCO<sub>3</sub> 0,3%, стерилизуют в автоклаве из пержающей стали в течение 30 мин. при 120°, охлаждают до 28°, вносят 500 мл 40-часовой культуры *S. flavochromogenes* штамм № 349—15, культивируют в течение 40 час. при 28° глубинным способом при пропускании стерильного воздуха в кол-ве 1/2 объема/мин., мицелий центрифугируют и получают р-р, содержащий 61,5 г I в 1 м.л. Фильтрат подщелачивают 4%-ным NaOH до pH 8, извлекают 1 раз 1/2 объема C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и 1 раз 1/10 объема C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, экстракт извлекают 2 раза по 1/10 объема 0,05 н. HCl, получают солянокислый р-р, содержащий 1 120 000 γ I. Последний вновь извлекают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, экстракт упаривают в вакууме, оставшееся масло растворяют в CS<sub>2</sub>, охлаждают до 0° и выделившийся кристалл. осадок кристаллизуют из спирта, получают 350 мг I, эмпирич. ф-ла C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>7</sub>N, т. пл. 164,5—165°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +6,2° (в 1%-ном сп.). Приведены еще 2 аналогичных примера. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров поглощения I, данные о его токсичности и действии на микроорганизмы. I обладает высокой активностью грамположительных и граммотрицательных кокков, но не активен против граммотрицательных бацилл, плесеней и дрожжей. I растворим в эфире, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, бутанолом, спирте, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, толуоле, этилацетате, этилацетате и CS<sub>2</sub>, не растворим в воде, подкисленной воде и петр. эфире; дает положительные р-ции с реактивами Фелинга и Толленса, отрицательные Шиффа, биуретовую, ксантогенпротеиновую и нингидриновую реакции. С. Петровз

5J1429. Способ получения нового антибиотика — тойокамицина. Нисимура Харуо, Катагири Юдзуро, Сато Кодзабуро, Майма Микао, Симамока Нобору. Японск. пат. 3049, 21.05.57.—Споры *Streptomyces toyokaensis* штамм 278, вносят в питательную среду (pH 7,0) (мясного экстракта 0,5%, пептона 0,5%, крахмала 2,0%, NaCl 0,5% и CaCO<sub>3</sub> 0,35%), выдерживают 96 час. при 27—29° и фильтруют. При pH фильтрата 8,0 пропускают через колонку с ионообменной смолой ионекс C со скоростью (объемной) 5. Колонку промывают водой и 80% ацетоном со скоростью <1. Элюат выпаривают и экстрагируют теплым CH<sub>3</sub>OH. Экстракт концентрируют под вакуумом и прибавляют 5 объемов эфира, верхний слой собирают, удаляют (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, остаток растворяют в водн. CH<sub>3</sub>OH и выдерживают некоторое время. Выпавший осадок кристаллизуют из ацетона и получают бесцветные илы тойокамицина (I), т. пл. 243° (моногидрат с т. пл. 239—243°). I отвечает ф-ле C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, не растворим в петр. эфире, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCOCH<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, воде, растворим в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, ацетоне, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, дает отрицательные р-ции с FeCl<sub>3</sub>, реактивом Фелинга и биуретовую и положительную с нингидрином. Максимум поглощения I (в УФ-спектре) 230, 279 и 330 мμ. Токсичность I (мыши) при внутривенном вливании LD<sub>100</sub> = 20 мг/кг. Антибактериальная активность I определяется посовом тест-организма на агаре с разведенным I. Найдено, что I активен против *Mycobacterium tuberculosis* и *Candida albicans* в конц-ях 2,0 и 1,0 γ/мл, и не активен по отношению к другим бактериям, плесневым и дрожжевым грибам. Н. Прыткова





один из заместителей: галоид,  $\text{NO}_2$ -группу или алкоксил с 1—4 атомами С), в частности 2,4,5-трихлорфенилтрихлорметансульфенат (II) (III трихлорметансульфенат), 2-хлор-4-нитрофенил-III (IV), 2,4-дихлорфенил-III (V), аллил-III и 2-бензил-4-хлорфенил-III (VI). I получают конденсацией перхлорметилмеркаптана с соответствующим спиртом или фенолом или щел. алкоголиатом или фенолиатом. Для применения I разбавляют инертным жидким или порошковатым носителем или диспергируют в воде. Примеры. а) Ряд I растворяют в нетоксичном р-ителе, полученные 1%-ные р-ры I прибавляют к питательной среде из агара в кол-вах, образующих концы I в среде 0,1, 0,01 и 0,001%. Заражают *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* (M. p.) или *Salmonella typhosa* (S. t.) и производят инкубацию 2 дня при 37°. Полностью предотвращают рост S. t. 4-хлорфенил-III, 2-хлорфенил-III, фенил-III, 2-метокси-фенил-III, этил-III и VI в конц-ии 0,1%; аллил-III, IV и V в конц-ии 0,01%; II в конц-ии 0,001%. Полностью предотвращают рост M. p. 2-хлорфенил-III и 2-метокси-фенил III в конц-ии 0,1%; аллил-III, фенил-III V и VI в конц-ии 0,01%; II 4-хлорфенил-III и IV в конц-ии 0,001%. б) Прибавлением 1%-ного ацетонового р-ра VI к питательной среде агара получают концы VI в среде 0,0001%. Заражают *Streptococcus faecalis* ATCC 1790, *Corynebacterium diphtheriae* ATCC 296, *Bacterium ammoniagenes* ATCC 6871 и *Bacillus subtilis* и выращивают, параллельно с контрольными пробами, 48 час. при 25°. Во всех случаях не наблюдают роста этих бактерий при обильном росте их в контрольных пробах. Н. В.

51437. Амиллаза и протеаза. Тюме Мисао, К. Уросавы Юитиро. [Тэйкоку даоки сайюку кабусики кайси]. Японск. пат. 1095, 15.02.57.—Добавление небольшого кол-ва стероидного гормона к культуральной среде, содержащей *Aspergillus*, увеличивает кол-во амилазы и протеазы. Указаны эффективные гормоны и их конц-ия в  $\mu\text{мг}$ : астрон, 10; прогестерон, 10; 17 $\alpha$ -метиландростадииол-5 $\alpha$ ,17 $\beta$ -он-3, 50; 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^4$ -андростендиол-3 $\beta$ ,17 $\beta$ ,10; этинилетестостерон, 50; тестостерон, 50. Н. Прыткова

51438. Способ получения конваллатоксина. Uskert Andor, Csillag Ottóné. Eljárás konvallatokin előállítására. [Gyógyszeripari Kutató Intézet]. Венг. пат. 146315, 1.03.60.—1 кг сухих измельченных листьев лавдыша обрабатывают 24 часа 16 л воды, к р-ру, прибавляют р-р  $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ , фильтруют, фильтрат после осаждения  $\text{Pb}$  экстрагируют 10 л бутанола; экстракт упаривают до 50 мл, к остатку прибавляют 1 л  $\text{CHCl}_3$ , фильтруют, фильтрат экстрагируют 500 мл воды, подкисленной виннокаменной к-той (рН 4), водн. р-р подщелачивают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до рН 8; экстрагируют 250 мл бутанола, экстракт выпаривают досуха, остаток растворяют в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ацетон (1:10), фильтруют через 10 г диатомита; фильтрат выпаривают, остаток перекристаллизуют из 4 мл воды и получают 50—60 мг конваллатоксина. С. Розенфельд

51439. Способ получения осажденного препарата из березового гриба чага. Якимов Н. А., Андреева С. М., Алексеева Е. В., Маттисон Н. Л. Авт. св. СССР, 426988, 10.03.60.—Для уменьшения содержания солевых, балластных примесей и упрощения технологии изготовления препарата, к подщелоченному воднодиффузионному экстракту чаги добавляют р-р казеина, альбумина или желатина и осаждают полифенольный комплекс добавлением 20%-ной  $\text{HCl}$  (к-ты) до рН 2,0—2,2. Пример. 200 л водн. экстракта чаги содержит 2,2% сухого остатка, или 4,4 кг. На в-ва, осаждаемые при добавлении 20%-ной  $\text{HCl}$ , приходится 52,8%. Таким образом, общее кол-во осаждаемого хромогенного комплекса 2,32 кг, 1,10 кг казеина (25% от сухого остатка чаги) с влажностью 9,3%, зоельностью 26% и содержанием N 14,26%, растворяют в 1%-ном р-ре  $\text{NH}_3$  и получают

10%-ный р-р казеина, который постепенно, непрерывно размешивая, добавляют к экстракту чаги, подогретому до 60°. После осаждения хромогенно-казеинового комплекса 20%-ной  $\text{HCl}$  (рН среды 2,0), промывания его 0,5%-ной  $\text{HCl}$  на нутч-фильтре и фильтрования получают 20,170 кг влажной пасты с сухим остатком 15,8%. Массу высушивают на вакуум-вальцовой сушилке. При т-ре  $\leq 50^\circ$ , порошок (3,513 кг) фасуют, таблеттируют или дражируют. А. Вавилова

51440. Ионнообменная очистка компонентов пыли от аллергенов. Perlman Ely. Ion-exchange purification of allergenic pollen component. [Mount Sinai Hospital Research Foundation, Inc.]. Пат. США 2901398, 25.08.59.—Обезжиренную эфиром пыльцу экстрагируют водой, к экстракту при рН 5—8 добавляют смесь (2:1) сильноосновного анионита (сополимер стирола с дивинилбензолом) и сильнокислого катионита, фильтруют, охлаждают до 0—10°, обрабатывают ацетоном и выпавшие в осадок активные компоненты отделяют и высушивают. В. Иванова

51441. Получение аллергена из печеночной двуустки. Маэкава Кадзуюки. Японск. пат. 3148, 27.05.57.—100 г промытой водой свежей печеночной двуустки (*Fasciola hepatica*) нагревают  $\sim 30$  мин, с 1 л воды на паровой бане и центрифугируют. Отделившийся слой жидкости обрабатывают 680 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , выпавший осадок растворяют в 500 мл воды, прибавляют 330 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и центрифугируют. Осадок экстрагируют 3  $\times$  25 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . К экстракту добавляют 25 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , фильтруют и к фильтрату прибавляют 400 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Осадок собирают, промывают  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , растворяют в 15 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (рН 9), доводят 1 н.  $\text{HCl}$ —до рН 6 и фильтруют. Устанавливают рН фильтрата 5,6 и прибавляют 85 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Осадок растворяют в 10 мл 1 н.  $\text{HCl}$  и фильтруют. рН фильтрата устанавливают 4,4 и добавляют 13 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . В слое жидкости устанавливают рН 5,6 и добавляют 45 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Осадок собирают, высушивают, получают 0,4 г аллергена (I), т. пл. 213—215° (разложение),  $[\alpha]_D^{20} -71,16^\circ$  (вода),  $\lambda$  макс. при 274 м $\mu$ , дает положительную р-цию с нингидрином, биуретовую и р-цию Молиша. I состоит из 15 аминокислот и 1 карбогидрата (глюкозамин?). Указаны аминокислоты и их кол-во в  $\mu\text{мг}$ : глицин, 5,830, аланин, 7,073, валин, 7,689, лейцин, 14,220, аспарагиновая, 8,241, глутаминовая, 12,431, серин, 5,294, треонин, 6,144, цистин, 2,618, аргинин, 6,991, гистидин, 4,796, лизин, 2,618, оксипролин, 0,490, тирозин, 5,434 и триптофан, 2,200. Н. Прыткова

51442. Получение концентрированной вакцины против ящура. Richter János. Száj- és körömfájás elleni koncentrált vakcina előállítása. Венг. пат. 145482, 15.11.59.—Для стерилизации и осаждения балластных белков к экстракту вируса прибавляют 2—10% четвертичного аммониевого соединения, содержащего 8—18 атомов С, напр. гексадецилпиридинийбромид (I) 150 г исходного сырья пропускают через мясорубку при  $\leq 28^\circ$ , в 100 мл холодной стерильной воды, перемешивают 20 мин. в 400 мл воды, центрифугируют, повторно экстрагируют 100 мл воды, к объединенному экстракту прибавляют 2 мл I и разбавляют водой до 600 мл; выпавший при 23° осадок отделяют центрифугированием, р-р вливают в 400 мл стерильного геля  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , содержащего 2,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рН 7,8), перемешивают 15 мин., прибавляют 20 мл 2%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  и медленно перемешивают 24 часа при 26°. Вакцину хранят при 4°. С. Розенфельд

51443. Получение окситоцина и АКТГ. Baltes Bernard J., Steelman Sanford L. Preparation of oxytocin and AKTH [Armour and Co.]. Пат. США 2910404, 27.10.59.—АКТГ и окситоцин (I) получают экстракцией гипофиза свиньи смесью воды и 50—85% (по объему) ацетона при рН  $\leq 4$ ; экстракт, содержащий гормоны передней и задней доли гипофиза отде-

ляют, доводят конц-ию ацетона до 86–95%, осадок, содержащий АКГТ и другие гормоны передней доли гипофиза отделяют и из него выделяют АКГТ; р-р перегоняют в вакууме до содержания ацетона <5% и получают водн. концентрат, содержащий I и вазопресин (II). К концентрату прибавляют (при pH 2–4,5) бутанол, бутанольный р-р отделяют и из него выделяют I. 22,5 кг гипофиза экстрагируют смесью 22,5 л воды, 43,8 л ацетона и 1,735 л конц. HCl (pH 1,49) 2 часа при 24° и перемешивании, осадок отделяют центрифугированием, р-р (74 л) повторно экстрагируют смесью 8,9 л воды, 31,8 л ацетона и 176 мл конц. HCl (pH 1,58) 1,5 часа, центрифугируют и получают 29 л экстракта. К объединенным экстрактам (103 л) прибавляют 228 л ацетона, выдерживают 36 час. при 5°, осадок отделяют, из р-ра (331 л) отгоняют ацетон (в вакууме) и получают 28 л экстракта, содержащего 1,8 млн. ед. I и 0,448 млн. ед. II. Экстракт подщелачивают 5 н. NaOH до pH 3,5 и прибавляют равное по объему кол-во бутанола. Бутанольный р-р отделяют, промывают фосфатным буферным р-ром (pH 6,9), сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и обрабатывают равным объемом 0,25%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Водн. р-р упаривают до ~4 л при  $t$ -ре <35° и получают экстракт, содержащий 708 тыс. ед. I и 7,28 тыс. ед. II, который разбавляют до нужной конц-ии 0,25%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , фильтруют и расфасовывают.

**51444.** Получение антигена бруцеллеза. Berliner Victor Richard, Gilardi Bert. Preparation of brucella antigen. [Ortho Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2915438, 1.12.59.—Патентуется способ получения антигенов для вакцинации крупного рогатого скота. Среду состава (в вес. ч.): пептона «М» 20, тлюковиз 1, дрожжевого автолизата 2, NaCl 5,  $\text{NaHSO}_3$  0,1, воды до 1000 стерилизуют 20 мин. при 121° и 1,05 атм, инокулируют *Brucella abortus* и выдерживают 48 час. при 37°, перемешивании и аэрации. Затем добавляют 1 вес. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выдерживают 24–48 час. при охлаждении и фильтруют через фильтр Зейтца.

В. Иванов

**51445.** Получение из подчелюстной железы нового паратипоидного вещества. Ито Сидзюни, Аонума Сигэру. Японск. пат. 4598, 6.07.57.—100 г свежей подчелюстной железы рогатого скота отмывают от жира и крови, измельчают и около часа обрабатывают  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , снова измельчают, оставляют на ночь с  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , удаляют последний, высушивают под вакуумом над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  и хранят в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ . Получают 25 г порошка, который 4 часа экстрагируют  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в аппарате Сокслета. Остаток растирают с 10 объемами дистил. воды, устанавливают pH 8,0, выдерживают в течение ночи и центрифугируют. В отделенном р-ре устанавливают pH 4,5, осадок растворяют в воде, устанавливают pH 8,0 и центрифугируют. Осадок собирают, высушивают и получают 6,8 г в-ва (I). I понижает содержание Са в плазме крови крыс соответственно на 6,41% и 15,0% при введении 5 мг на 2 кг веса. Смешивают I с 12,5%-ным р-ром  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , фильтруют, 0,7 осадка растворяют в 3,95 мл воды, устанавливают pH 8,0. К отделенному слою жидкости прибавляют спирт и р-р фильтруют. К фильтрату снова добавляют спирт, осадок растворяют в воде и устанавливают pH сначала 8,0, затем 4,5. Осадок собирают, высушивают и получают 0,15 г, S-паротина (II) — в-ва подобного паротину. При внутривенном вливании II крысе в кол-ве 1 мг/кг содержание Са в плазме крови понижается на 13,63%. Сравниваются физ. и хим. свойства II и паротина, полученного из околушной железы. Изоэлектрич. точка, УФ-поглощение, состав аминокислот, N-концевые аминокислоты для I и II соответственно следующие: pH 4,5 и 5,7 (Sb-электрод); 276 и 277 ± ± 0,5 мр, глицин, аланин, лейцин, фенилаланин, тирозин, аспарагиновая к-та, глутаминовая к-та, лизин,

аргинин, гистидин, цистин, метионин, серин, треонин, пролин и триптофан. II содержит все эти к-ты, кроме валина, глицина и аланина.

Н. Приткова

**51446.** Препарат из плацентарной ткани для лечения ревматического артрита. Adam Elisabeth Graniter Louis W. Preparation derived from placental tissue for relieving rheumatoid arthritis. Пат. США 2907695, 6.10.59.—К 1 кг свежей тонкоизмельченной плаценты прибавляют в течение 2 час. при 20–30° и 1 ат 1 л смеси спирта и воды (3:1), подкисленной конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или HCl до pH 2,7, оставляют на 24–48 час. при 0° (pH > 5,5), фильтруют, фильтрат выдерживают 24–48 час. при 0° и снова фильтруют; к фильтрату (pH 4,2–5,4) прибавляют  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (2,5 г/л), подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 9,6, фильтруют при 20–30°, осадок промывают дистил. водой до нейтр. р-ции, сушат на воздухе, растворяют в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20–30°, осадок отделяют перекристаллизацией из  $\text{NH}_4\text{OH}$ , промывают дистил. водой и получают  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , который применяют перорально и для инъекций. Приведены методы испытаний полученного соединения.

И. Алферова

**51447.** Получение внутреннего фактора Кастля. Robbins Kenneth C. Intrinsic factor preparation. [Armour and Co.]. Пат. США 2910405, 27.10.59.—Препарат, обладающий антианемич. действием, получают из свиного желудка или двенадцатиперстной кишки. 77,25 кг свежемороженых двенадцатиперстных кишок свиней обрабатывают в течение 2 час. при 1° 230 л дистил. воды, подкисленной HCl (к-той) до pH 3,5, экстракт центрифугируют при 1°, подщелачивают NaOH до pH 4,7, оставляют на ~16 час. при 1°, фильтруют, прибавляют 95%-ный спирт (до конц-ии 40%) и оставляют на ~16 час. при –5°. Осадок (920 г) отделяют при –5°, растворяют в 4 л холодной воды, р-р осветляют, сушат сублимацией и получают 142 г фактора Кастля, применяемого перорально в таблетках и капсулах.

В. Иванов

**51448.** Способ получения аденозинтрифосфатов. Kőrös Zoltan. Eljárás adenosintri-phosphatok előállítására. Венг. пат. 145754, 15.12.59.—Аденозинтрифосфаты (АТФ) получают из мышечной ткани животных, которую после обезжиривания и обезжиривания спиртом, подвергают термич. обработке (5–10 мин. при 70–80°) в 3–5-кратном объеме дистил. воды (pH 5–9). Полученный р-р обрабатывают ионитами и выделяют АТФ в виде Ва-соли. 16 кг свежей измельченной скелетной мускулатуры лошади перемешивают 30 мин. с 32 л холодного спирта, отжимают, к отжатой массе (~10 кг) прибавляют 40 л дистил. воды, нагревают при перемешивании 10 мин. при 75–80°, быстро охлаждают, отжимают, фильтраты объединяют, обрабатывают ионитом и получают 23 г моно-Ва-соли АТФ, содержащей 76% аденозинтрисерной к-ты.

С. Розенфельд

**51449.** Материал для покрытия медикаментов. Reese Davis R., Swintosky Joseph V. Novel coating material for medicaments. [Smith, Kline & French Labs.]. Пат. США 2921883, 19.01.60.—Для получения препаратов пролонгированного действия для перорального применения (пилюли, гранулы и т. п.), их покрывают оболочками, содержащими эфиры глицерина с жирными к-тами (содержащими 12–22 атома С), эфиры жирных к-т с низшими алифатич. спиртами или различные производные целлюлозы. 19,2 кг сахарных гранул просеивают через сито 18 меш, отсеивают от пыли на сите 25 меш, загружают в дражировальный котел и при медленном вращении его добавляют 1/3 р-ра для покрытия, содержащего 51,85 г сульфата глюкозамина, 10,2 г сульфата атропина и 5,95 г бромгидрата скополамина, в 1500 мл 10%-ного р-ра желатин; к увлажненной массе добавляют 400 г смеси крахмала и сахара (1:1), высушивают в токе теплого воздуха; добавление р-ра алкалоидов, крах-



...требн  
...ты, кром  
...Прытков  
...для de  
...isabeth  
...from pla  
...itis. Пат.  
...измельч  
...ри 20-30°  
...кислельно  
...на 24-  
...трат вы  
...струют;  
... $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
...лируют  
...водой до  
...з 10%-ной  
...сталлизо  
...и полу-  
...ерально  
...ний полу-  
...Алферова  
...Каста.  
...eration.  
...-Преп  
...учают из  
...кишки.  
...стных к  
...с. при 4°  
...до pH 3,5,  
...лачиваю  
...1° филь-  
...-920 г) от  
...воды, р-р  
...от 142 г  
...Иванова  
...фосфат.  
...Kale elab  
...итрофос-  
...животны  
...ния спир  
...мин. при  
...рН 5-8),  
...выделяю  
...ной ске  
...30 мин.  
...той массе  
...агрегати  
...быстро  
...от, обра-  
...ют АТФ.  
...зенфель  
...каменток  
...V. Novel  
...Kline и  
...для полу  
...вия для  
...и т. п.),  
...иры гли  
...—22 ато  
...ния спир  
...от 19,2 г  
...меш, от  
...в дражи  
...его до  
...51,85 г  
...опина 1  
...40%-ном  
...ют 400 г  
...в то же  
...в, кра

мально-сахарной смеси и высушивание повторяют еще 2 раза; добавляя по 350 мл сахарного сиропа, получают гранулы просеивают через сито 16 и 25 меш, пакуют в р-ом 1000 г гидрогенизированного касторного масла, 250 г этилцеллюлозы и  $\text{SnCl}_4$  — до 12,5 г, гранулы высушивают, 0,25 часть их удаляют, оставшиеся гранулы покрывают 1,5 л р-ра целлюлозы, высушивают,  $\frac{2}{3}$  гранул удаляют, оставшиеся кол-ва покрывают 1 л р-ра целлюлозы и высушивают на воздухе. Полученные гранулы объединяют и инкапсулируют в твердые желатиновые капсулы.

Л. Стекольников

37450. Зубоврачебные составы, содержащие N-алкилморфоллин. Panepinto Gloria Christin. Dentifrice composition comprising an N-higher alkyl morpholine. [Colgate-Palmolive Co.], Пат. США 2921886, 19.01.60. — Патентуются новые зубоврачебные составы в виде зубных кремов, порошков или паст, содержащие в качестве действующего в-ва 0,05—10% N-алкилморфолина (содержащего 8—16 атомов C в алкиле), 20—99% полирующего средства и 0,5—5% поверхностно-активных в-в. Приведены составы кремов, порошков и паст. Л. Стекольников

Л. Стекольников

31451. Усовершенствованные фармацевтические составы. Gottfried Siegfried, Baxendale Lily. Improvements in and relating to pharmaceutical compositions. [Biorex Lab. Ltd]. Англ. пат. 843314, 1.08.60.—Составы для наружного применения, обладающие анагетич., противовоспалительным и бактерицидным действием, содержат в качестве активных компонентов глицирритиновую к-ту (I) и (или) ее производные, анагетики и (или) антибиотики. При этом составы (в %): полиэтилен 8, оксистеарат Li 4, цинкокаин 1, хлоргидрат аметокаина 0,5, I 2, сульфат неомцина 0,5, аспирин 2, Adeps lanae 2, жидкий лавезин 79,5. В. Иванов

В. Иванова

3452. Терапевтические средства. Bloom Bar-  
n. The Therapeutic agents. [Chas. Pfizer & Co.]. Пат.  
США 2876232, 3.03.59. — Патентуется способ получения  
замещ. и незамещ. 2-(9-флуорениламино)-оксазолино  
и 2-(9-флуорениламино)-оксазолин, их солей и  
N-(9-флуоренил)-N'-(β-замещ. этил)-мочевины, являю-  
щихся регуляторами ЦНС и применяющихся в каче-  
стве седативных средств перорально или парентераль-  
но в таблетках, капсулах, эликсирах, суспензиях и  
инъекционных водн. р-рах с содержанием 0,005—95%  
активного ингредиента. Р-р 0,05 молей β-бромэтилизо-  
цианата в 25 мл эфира медленно добавляют при пере-  
мешивании к эфирному р-ру 0,05 молей 9-флуорени-  
амина в безводн. среде при охлаждении льдом и остав-  
ляют на 1 час. Осадок отделяют, перекристаллизуют  
из этилацетата и получают N-(9-флуоренил)-N'-  
β-бромэтилмочевину (II), т. пл. 219,4—220,6°. К 1 л  
хл. воды добавляют 15 г II, через 15 мин. смесь  
охлаждают льдом, фильтруют, к фильтрату добавляют  
мл 14,4% -ного р-ра NH<sub>3</sub>, осадок отделяют, экстраги-  
руют CHCl<sub>3</sub> (3 × 250 мл), экстракты промывают по-  
стояно, высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и концентрируют в вакууме.  
Остаток смешивают с эфиром, перекристаллизуют  
из iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, и получают I, т. пл. 153,6—155,4°. При-  
ведены примеры получения таблеток, водн. и масля-  
ных р-ров, содержащих производные I.

Л. Стекольников

33453. Способ получения стабилизированных водных растворов дифосфорнокислого эфира 2-метилнафтогидрохинона-1,4. Тарао Мотома, Кавасири Эйдао. [Такеда якухин когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 2047, 9.04.59.—Водные р-ры дифосфорнокислого эфира 2-метилнафтогидрохинона-1,4 (I; 2-метилнафтогидрохинон-1,4), пригодные для медицинских целей, стабилизируют прибавлением небольших количеств II, его монофосфорнокислого эфира (III), аскорбиновой к-ты (IV) или ее растворимых в воде солей. Приведены составы стабилизированных р-ров, содержащих

щие в 100 мл водн. р-ра: а) 1 г тетранатриевой соли I (V), 0,05 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 0,5 г фенола и 0,01 г Na-соли III; б) 5 г V, 0,1 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 1,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  и 0,005 г II; в) 1 г V, 0,1 г Na-соли IV и 1,5 г  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , а также результаты испытаний устойчивости р-ров при хранении. С. Петропав

С. Петрова

5Л454. Антигельминтное средство. Сайто Мицую. Японск. пат. 1144, 16.02.57.—К 50 г бензилового спирта прибавляют 30 г желатинны, 96 г глицерина и 18 г аравийской камеди, хорошо перемешивают и оставляют стоять 2 дня, затем реакционную смесь нагревают до 45° при перемешивании. Когда все компоненты смеси полностью растворятся, нагревают до 50°. Получают 192 г антигельминтного средства, активного по отношению *Ascaris lumbricoides* и *Ancylostoma* (суточная доза для взрослого 0,45—0,9 г, для ребенка 0,15—0,3 г). Патентуемый препарат испытывался Министерством здравоохранения Японии на 100 человек, зараженных аскаридами и нематодами. Во всех случаях эффективность препарата оказалась очень высокой. В. Зломанов

В. Зломанов

51455. Применение  $\alpha$ -тироксина для лечения гиперхолестеремии. Bechtol Lavon D. Method of treating hypercholesterolemia with  $\alpha$ -thiroxine. [Baxter Labs, Inc.]. Пат. США 2925364, 16.02.60.—Патентуется препарат для перорального применения при лечении и профилактике гиперхолестеремии. Состав (в мг): Na-соли  $\alpha$ -тироксина 1,0, лактозы 62,8, сахарной пудры 62,8, стеарата Mg 1,08, минер. масла 0,0092 ю. талька 2,9, 5%-ный р-р камеди — по потребности. Яд. Бельгия.

3.1456. Способ получения целлюлозной ваты и получаемые продукты. Procédé de fabrication d'ouates de cellulose et produits résultant de l'application de ce procédé. [Papeteries de la Robertsau (Soc. An.)]. Франц. пат. 1155101, 23.04.58.—Для получения хлорофиллированной целлюлозной ваты, поглощающей запахи впитываемых в-в, целлюлозный материал обрабатывают в воде ванне хлорофиллом, добавляют крахмал, после чего прибавляют растворимую соль поливалентного металла, напр.  $Al_2(SO_4)_3$ , кислоты или растворимую в воде соль Ва. Получаемый материал предназначен для изготовления гигиенич. салфеток, подмышечников, повязок, чепеков и стелек для башмаков. Приведен пример получения патентуемого материала.

Ю. Вендельштейн

См. также: Лекарственные в-ва: органич. 5Ж113, 5Ж125–5Ж129, 5Ж148, 5Ж174, 5Ж175, 5Ж180, 5Ж191, 5Ж201, 5Ж204, 5Ж205, 5Ж213, 5Ж226–5Ж228, 5Ж233–5Ж235, 5Ж239, 5Ж263, 5Ж265, 5Ж310, 5ЖН01, 5ЖН12, 5ЖН17, 5ЖН20, 5ЖН37; 5ЖН40, 5ЖН91, 5ЖН92. Алкалоиды 5Ж338–5Ж341, 5Ж348, 5Ж349, 5Ж356, 5Ж359, 5Ж362, 5С713. Природные в-ва растительного происхождения 5Ж309. Витамин. 5Ж368–5Ж373, 5С297, 5С332, 5С403. Гормоны 5Ж322–5Ж324, 5Ж329. Антибиотики 5Ж376, 5Ж377, 5С500, 5С502, 5С503, 5С507, 5С511, 5С518, 5С519. Анализ 5Д18, 5Д137, 5Д183, 5Д190, 5Ж337, 5С49, 5С50, 5С54, 5С57, 5С98

## ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы Ю. А. Баскаков, Н. П. Мельников

51457. Свойства фторацетамида как родентицида. Bentley E. W., Greaves J. H. Some properties of fluoracetamide as a rodenticide. «J. Hyg.», 1960, 58, № 2, 125—132 (англ.).—Токсичность  $\text{FCH}_2\text{CONH}_2$  для крыс *Rattus norvegicus*;  $\text{LD}_{50}$  13 мг/кг,  $\text{LD}_{95}$  43 мг/кг. При скапливании отравленных признаков симптомы отравления наступают после поедания дозы, превышающей  $\text{LD}_{50}$  18—100 раз. Симптомы отравления — короткие конвульсивные спазмы.

К. Швецова-Шилова

5Л458. Новый эффективный ратицид — дифенил-ацетилиндандион [дифенацетин]. Николасов Н., Вагнер Г. «LatvPSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 5, 81—84. — Токсичность 2-дифенил-ацетилиндандиона-1,3 для серых крыс  $LC_{50}$  0,02%. Препарат не отпугивает крыс и лучше подается крысам, чем крысид.

5Л459. Об особенностях получения гексахлорциклопентадиена из циклопентадиена. Коган Л. М., Бурмакин Н. М. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1653—1660. — Наличие плотного остатка на стенках реакционной трубки в процессе газофазного хлорирования полихлорциклопентадиенов (ПХЦП) обусловлено образованием побочных продуктов вследствие хлорирования димера циклопентадиена (I), сопутствующего I, или образующегося из I во время процесса. Максим. выход смеси гексахлорциклопентадиена с октахлорциклопентеном (90—95%) получается, если хлорирование I протекает при  $t$ -ре  $\leq 50^\circ$  в отсутствие  $FeCl_3$ , и хлорированный продукт, поступающий на стадию высокотемпературного хлорирования, содержит  $\sim 5\%$  димера I. Приведены кривые зависимости возрастания сопротивления катализатора при газофазном хлорировании ПХЦП от содержания в них полихлорциклопентадиенов и  $t$ -ры жидкофазного хлорирования I. Л. В.

5Л460. Из области органических инсектофунгицидов. Л. В. Новый способ получения триалкилдитиофосфатов и тетраалкилдитиофосфатов. Мельников Н. Н., Швецова-Шилова К. Д., Каган М. Я. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 1, 200—203. — Дисульфиды общей ф-лы  $[(RO)_2P(S)]_2S_2$  (I) взаимодействуют с  $(R'O)_2POH$  (II) в присутствии  $(C_2H_5)_3N$  с образованием  $(RO)_2PSSR'$  (III) и  $HPO_3 \cdot N(C_2H_5)_3$ ; при действии I на  $(R'O)_2P$  (IV) образуются III и  $(RO)_2P(S)SP(O)(OR')$  (V) (всюду R и R' — низший алкил). К  $p$ -ру 1 моля II и 1 моля  $(C_2H_5)_3N$  в  $C_6H_6$  прибавляют 1 моль I, кипятят 2 часа, декантируют бензольный слой,  $C_6H_6$  отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают III (здесь и далее указаны R, R', выход в %, т. кип. в  $^\circ C/mm$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ):  $CH_3$ ,  $CH_3$ , 70, 51—52/0,2, 1,5200, 1,2338;  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ , 88, 63,5—64/0,08, 1,5100, 1,1951;  $C_3H_7$ ,  $CH_3$ , 53, 68—70/0,1, 1,5008, 1,0806; *изо*- $C_3H_7$ ,  $CH_3$ , 80, 60—60,5/0,07, 1,4950, 1,0736;  $C_4H_9$ ,  $CH_3$ , 63, 89—90/0,08, 1,4960, 1,0540; *изо*- $C_4H_9$ ,  $CH_3$ , 78, 75—76/0,07, 1,4930, 1,0483;  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , 32, 48—50/0,08, 1,4958, 1,1641;  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 61, 57—58/0,08, 1,5050, 1,1111;  $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 57, 73,5—75/0,08, 1,4968, 1,0623; *изо*- $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$ , 37, 61—62/0,08, 1,4910, 1,0757. К  $p$ -ру 1 моля I в сухом  $C_6H_6$  прибавляют 1 моль IV,  $t$ -ра при этом поднимается на 20—30°, кипятят 2 часа,  $C_6H_6$  отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают III и V. Из I (R =  $CH_3$ ) и IV (R' =  $C_2H_5$ ) (IVa) получают III ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , 100, 58—59/0,1, 1,5080, 1,1795) и V ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , 59, 106—106,5/0,1, 1,4915, 1,2443); из I (R =  $C_2H_5$ ) (Ia) и IVa получают III ( $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 84, 69—71/0,075, 1,5020, 1,1160) и V ( $C_2H_5$ ,  $C_2H_5$ , 83, 114—115/0,08, 1,5008, 1,2054); из I (R =  $C_3H_7$ ) (Ib) и IVa получают III ( $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$ , 52, 72—74/0,7, 1,4945, 1,0638) и V ( $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$ , 76, 112—113/0,07, 1,4940, 1,1394); из I (R = *изо*- $C_3H_7$ ) (Iв) и IVa получают III (*изо*- $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$ , 62, 59—60/0,17, 1,4900, 1,0720) и V (*изо*- $C_3H_7$ ,  $C_2H_5$ , 87, 117—118/0,18, 1,4915, 1,1435); из I (R =  $C_4H_9$ ) и IVa получают III ( $C_4H_9$ ,  $C_2H_5$ , 70, 86—88/0,08, 1,4923, 1,0400) и V ( $C_4H_9$ ,  $C_2H_5$ , 68, 123—124/0,07, 1,4908, 1,1060); из Ia и IV (R =  $C_3H_7$ ) (IVb) получают III ( $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , 70, 72,5—73/0,08, 1,4990, 1,0901) и V ( $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , 38, 123/0,1, 1,4872, 1,1477); из Ib и IVb получают III ( $C_3H_7$ ,  $C_3H_7$ , 65, 74—76/0,11, 1,4860, 1,0349) и V ( $C_3H_7$ ,  $C_3H_7$ , 80, 125—127/0,08, 1,4865, 1,0917); из Iв и IVb получают III (*изо*- $C_3H_7$ ,  $C_3H_7$ , 83, 67,5—68,5/0,075, 1,4848, 1,0459) и V (*изо*- $C_3H_7$ ,  $C_3H_7$ , 72, 126,5—127/0,15, 1,4905, 1,1166). Часть LIII см. РЖХим, 1961, 4Л364. А. Гранов

5Л461. Из области органических инсектофунгицидов. Л. В. Синтез некоторых гидразидов алкиларилтиофосфорной кислоты. Зенькевич А. Г., Закс П. Г.,

Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н. «Ж. общ. химии», 1960, 30, № 7, 2317—2319. — Описан синтез гидразидов алкиларилтиофосфорной к-ты при синтезе действия алкиларилхлортиофосфатов (АХТ) (см. РЖХим, 1960, № 10, 38780) с гидразингидратом (I) или фенилгидразином (II) в эфире. К 0,1 моля АХТ в 200 мл эфира прибавляют 0,2 моля I или II, перемешивают 2—4 часа при 20° и 2 часа при 35°. Реакционную смесь промывают водой, эфирный  $p$ -р сушат и отгоняют  $p$ -ритель. Кристаллич. в-ва перекристаллизовывают из эфира, петр. эфира или спирта. По описанной методике получены гидразиды общей ф-лы  $(RO)(RO')P(=S)NHNHR''$  (перечисляются R, R', R'', выход в %, т. пл. в  $^\circ C$ ):  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ , H, 78, — ( $n_D^{20}$  1,5875,  $d_4^{20}$  1,3114);  $C_6H_5$ ,  $C_2H_5$ , H, 85, т. кип. 147—150°/0,3 мм, — ( $n_D^{20}$  1,5600,  $d_4^{20}$  1,2242);  $n$ - $NO_2C_6H_4$ ,  $CH_3$ , H, 68, 100;  $n$ - $NO_2C_6H_4$ ,  $C_2H_5$ , H, 63, 80; 2,4- $Cl_2C_6H_3$ ,  $C_2H_5$ , H, 91, — ( $n_D^{20}$  1,5852,  $d_4^{20}$  1,4174);  $C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ , 42, 80;  $C_6H_5$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 35, 57;  $n$ - $NO_2C_6H_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ , 73, 125—127;  $n$ - $NO_2C_6H_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 65, 63; 2,4,5- $Cl_3C_6H_2$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 59, 108—110; 2,4- $Cl_2C_6H_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , 81, 62. Аналогичным образом получены также  $n$ - $NO_2C_6H_4OP(=S)(NH-NH_2)_2$ , выход 90%, т. пл. 142°, и  $n$ - $NO_2C_6H_4OP(=S)(NH-NH_2)_2$ , выход 87%, т. пл. 176°. При испытании контактной инсектицидной активности по отношению к рису всему долгоносику все соединения оказались малоактивными. И. Мильштейн

5Л462. Разработка байеровского препарата «S1752». Schrader G. Die Entwicklung des Bayer-Präparates «S1752». «Höfchen-Briefe», 1960, 13, № 1, 1—13 (нем.). — Получен ряд метилмеркаптофениловых эфиров диалкилтиофосфорной к-ты, их сульфоксидов, сульфонов и кислородных аналогов ф-лы  $(RO)_2P(S)OY$  (Y — замещ. фенил)  $p$ -цией соответствующих замещ. фенолов с диалкилхлортиофосфатами (указаны R, Y, токсичность для крыс  $LD_{50}$   $per$   $os$  в мг/кг, т. кип. в  $^\circ C/mm$ ,  $n_D^{20}$ , конц-ия в %, в которой испытан препарат в смертность *Dorialis fabae* и женских особей мух):  $CH_3$ , 4- $CH_3SC_6H_4$ , 10, 101/0,01, 1,5710, 0,001, 90, 0,001, 100;  $CH_3$ , 4- $CH_3SOC_6H_4$ , 10, —, 1,5648, 0,001, 40, 0,001, 100;  $CH_3$ , 4- $CH_3SO_2C_6H_4$ , 10, —, 1,5481, 0,001, 85, 0,01, 100;  $C_2H_5$ , 4- $CH_3SC_6H_4$ , 5, —, 1,5509, 0,01, 60, 0,01, 100;  $C_2H_5$ , 4- $CH_3SOC_6H_4$ , 10, —, 1,5431, 0,01, 20, 0,001, 100;  $C_2H_5$ , 4- $CH_3SO_2C_6H_4$ , 10, —, 1,5542, 0,1, 100, —, —;  $CH_3$ , 4- $CH_3O$ - $C_6H_4$ , 1000, 82/0,01, —, 0,1, 0, 0,1, 0;  $C_2H_5$ , 4- $CH_3OC_6H_4$ , 1000, 89/0,003, —, 0,1, 0, 0,1, 60;  $C_2H_5$ , 2- $CH_3SC_6H_4$ , 50, 102/0,01, 1,5550, 0,1, 70, 0,001, 50;  $C_2H_5$ , 3- $CH_3SC_6H_4$ , 50, 102/0,01, 1,5550, 0,01, 70, 0,001, 50;  $CH_3$ , 3- $CH_3$ -4- $CH_3SC_6H_4$  (препарат S 1752) (I), 250, 67/0,01 (60/0,0012), —, 0,001, 70, 0,001, 100;  $CH_3$ , 3- $CH_3$ -4- $CH_3SOC_6H_4$  (II), 125, —, 0,001, 80, —, —;  $CH_3$ , 3- $CH_3$ -4- $CH_3SO_2C_6H_4$  (III), 125, —, 0,1, 85, —, —. Сульфоксиды и сульфоны менее активны против насекомых и более токсичны для теплокровных животных, чем соответствующие меркаптопроизводные. Для сравнения получены 3- $CH_3$ -4- $CH_3S$ - $C_6H_4OP(O)(OCH_3)_2$ , его сульфоксид и сульфон, токсичность для крыс  $LD_{50}$   $per$   $os$  которых равна соответственно 100, 50 и 25 мг/кг. Все три соединения в конц-ии 0,01% вызывают 98—95%-ную смертность *Tetranychus telarius*. В тканях живого организма I превращается в II и III. Приведены УФ- и ИК-спектры I. А. Гранов

5Л463. Рекомендации по применению инсектицидов в борьбе с насекомыми-вредителями зерновых культур и домашнего скота. — Insecticide recommendations of the Entomology Research Division for the control of insects attacking crops and livestock. «Agric. Handb. U. S. Dept. Agric.», 1960, № 120, 135 pp., III (англ.). — Список инсектицидов, рекомендованных энтомологич. н.-и. отделом Министерства с. х. США для применения на различных культурах в 1960 г. А. Р.

5Л464. Поиски новых инсектицидов. Saggars D. Looking for a new insecticide, «World Crops», 1960, 12,

№ 9, 345—  
вание кот  
и методы

5Л465.  
chus dart  
Жеранс  
на М., М  
Anopheles  
localidade  
Brasil. ma  
(порт., ре  
les колебл

5Л466.  
и некото  
и корма  
Bass M  
age, prei  
lity of bo  
mol., 19  
ность жу  
сафеу и  
сти от х  
их возра  
шесия ц  
устойчив  
9-дневны  
шесия ко  
однако  
раста и  
ваясь на  
ков к Г  
коробоч  
тонами >  
ками >  
дневные

5Л467.  
Graphog  
controlli  
1960, 15  
личинки  
ботану  
дана, Д  
Остаточ  
да. На  
мышле  
наилуч  
дриямо  
ния кла  
гексиф

5Л468.  
гическу  
Ja me s  
activity  
№ 4, 25  
ных да  
цидов  
в крове  
вестное  
на пер  
но о  
рется  
быстро  
обработ  
окраше  
ляется  
серого  
Такое  
рикано  
фата и  
ном. Д  
ствия  
ние. Б





повысилась к дильдрину, гентахлору и  $\gamma$ -ГХЦГ. Устойчивость к ДДТ и ДДД увеличилась более чем в 30 раз, но к метоксифлору личинки были так же чувствительны, как в исходной популяции. Хотя раса была выведена селекцией малатионом личинок, крылатые комары в восьмом поколении обладали немного повышенной устойчивостью к этому инсектициду, но устойчивость их к ДДТ стала в 6 раз больше первоначальной.

Из резюме автора  
51474. Борьба с виноградной листоверткой в Калифорнии. Stafford E. M., Jensen F. L., Kido H. Control of the grape leaf folder in California. *J. Econ. Entomol.*, 1960, 53, № 4, 531—534 (англ.).—Опрыскивание виноградной лозы эндином, севином, кислым арсенатом Pb и культурой *Bacillus thuringiensis* эффективны против гусениц первого поколения *Desmia funerals* Hbn. Дусты эндиона, севина и паратиона эффективно уничтожали гусениц второго и третьего поколений листовертки, но дусты, содержащие культуру *B. thuringiensis*, не были эффективны. Севин можно комбинировать с кельтаном. Диметоат и байер 22408 (О,О-диэтил-О-нафталимидтиофосфат) показали в предварительных опытах обещающие результаты против гусениц третьего поколения, но кепон и метилтриптон были малоактивны. П. Попов

51475. Результаты опытов Вирджинского политехнического института по борьбе с тараканами в 1959 г. Grayson J. M., Perkins B. D. Results of 1959 cockroach control tests at VPI. *Pest Control*, 1960, 28, № 6, 9, 11, 58 (англ.).—Наилучший эффект борьбы в лаб. опытах получен от масляных р-ров диазинона (0,5%), диброма (1%) и диметоата (1%); остатки этих инсектицидов на мазонитовых пластинках сохраняли высокую токсичность на протяжении до 60 дней. От масляного р-ра диброма (0,5%), эмульсий ДДВФ (2%) и препарата Геркулес 5727 (1%) получен эффект от хорошего до весьма хорошего при возрасте остатка от 30 до 60 дней. Колеблущиеся, но в большинстве случаев неудовлетворительные результаты получены от водн. суспензии севина (2%); в возрасте до 15 дней более эффективны остатки масляного р-ра севина, но при более длительном хранении обработанных пластинок эффективнее оказалась водн. суспензия. Определенно неудовлетворительный эффект получен от водорастворимых концентратов препарата Америкен Цианамид 18706 (1%), диметоата (1%) и эмульсии препарата Геркулес 5727 (0,5%). При взятых для опыта кон-ях тараканы чувствительной и устойчивой рас не отличались по степени чувствительности к испытанным инсектицидам. П. Попов

51476. Влияние обработки семян фораом и другими инсектицидами на всхожесть пшеницы. Kirk R. E., Wilson M. C. The effect of seed treatments with phorate and other systemic insecticides on the germination of wheat. *J. Econ. Entomol.*, 1960, 53, № 4, 575—577 (англ.).—Семена пшеницы обрабатывали различными дозами (0,18—1,5 кг/ц) фораата (I), СД 3562 [диметил-1-(диметилкарбамил)-1-пропенил-2-фосфат] (II) или дисистона (III). Для закрепления инсектицида на семенах были использованы различные пленкообразователи (ПЛ). В параллельных опытах семена обрабатывали не только инсектицидами, но и фунгицидами (аразаном, каптаном или тирамом). Семена высевали в почву в условиях теплицы и определяли их всхожесть. I и особенно II очень сильно снижали всхожесть, но III в дозах до 1,5 кг/ц не влиял отрицательно на посевные качества семян. Фунгициды и некоторые ПЛ снижали фитотоксич. эффект инсектицидов. Из ПЛ наиболее активно снижала фитотоксичность смесь, состоящая из 3 ч. декстрина, 1,5 ч. сорбитола и 0,5 ч. воды. Хранение семян, обработанных фораом с применением этого ПЛ, повлекло лишь к небольшому дополнительному снижению всхожести, но если применяли в качестве ПЛ смесь из 1,4 ч. ри-

сового масла, 2 ч. сорбитола и 0,6 ч. декстрина, то хранение вызывало резкое усиление потери всхожести. Для борьбы с гессенской мухой будет достаточно, по-видимому, нанесения системного инсектицида на семена в дозе 0,2—0,3 кг/ц.

Из резюме автора  
51477. Влияние борьбы с клопами — лигусами на урожай лимской фасоли. McEwen F. L., Hervey G. E. R. The effect of lygus bug control on the yield of lima beans. *J. Econ. Entomol.*, 1960, 53, № 4, 513—516 (англ.).—В годы сильного размножения клопов *Lygus lineolaris* P. de B. потери урожая лимской фасоли почти полностью преуменьшались в опытах 1957—59 гг. 2—4-кратной обработкой посевов инсектицидами через недельные интервалы, начиная с появления первых бутонов. Хорошие результаты получены от применения паратиона, тритиона, фосфрина, севина, малатиона, диазинона и гуттиона, применявшихся в дозах 0,6—1,4 кг/га. П. Попов

51478. Электрономикроскопическая картина строения оболочек ганглий. Saito Tetsuo, Matsui Chiaki. Ботю кагаку. *Botyu kagaku, Scient. Insect Control*, 1960, 25, № 2, 71—73 (японск.; рез. англ.).—Грудной ганглий устойчивых к прадачу насекомых (гусениц *Chilo suppressalis* Walker, взрослых рыжих тараканов и комнатных мух) заключен в массивную толстую оболочку, состоящую из плотного гомог. наружного и гранулированного внутреннего слоев. У чувствительных к прадачу насекомых (гусеницы *Nephotettix bipunctatus cincticeps* Uhler, *Scotinophara lurida* Burm. и *Leptocoris varicornis* F.) грудной ганглий окружен очень тонкими однородными слоями оболочек. Возможно, что строение оболочек играет важную роль, определяющую избирательную токсичность прадачу. П. Попов

51479. Выведение расы амбарного долгоносика *Calandra granaria* L., устойчивой к пиретрину. Parkin E. A., Lloyd C. J. Selection of a pyrethrum-resistant strain of the grain weevil, *Calandra granaria* L. *J. Sci. Food and Agric.*, 1960, 11, № 8, 471—477 (англ.).—Для лаб. селекции на устойчивость взята популяция амбарного долгоносика из зернохранилища, обработанного ранее масляным р-ром пиретринов (ПР). Эта популяция уже была в 2 раза более устойчивой к ПР, чем нормальная по чувствительности раса. На протяжении 5 лет получено 22 поколения жуков, причем в 17 поколениях производили селекцию жуков на устойчивость, применяя их обработку р-рами ПР без добавления синергистов. От поколения к поколению устойчивость повышалась и в конце селекции жуки были в 18 раз устойчивее к ПР по сравнению с жуками исходной популяции, однако, к смеси ПР с пиперонилбутоксидом устойчивость повысилась всего лишь в 2 раза. Устойчивые к ПР жуки имели в среднем в 1,5 раза больший вес и более темную окраску. Определение LD<sub>50</sub> ПР отдельно для более светлых и более темных жуков устойчивой расы показало, что темная окраска не коррелируется положительно с уровнем устойчивости. Более светлые жуки были в 1,2 раза устойчивее. П. Попов

51480. Упаковочный материал с отталкивающим насекомых действием. Kenan Ralph H. Verpackungsmöglichkeiten mit insekten-abstoßender Wirkung. *«Gordian»*, 1960, 59, № 1424, 88—90 (нем.).—Для предохранения от заражения муки различными вредителями, рекомендуется обрабатывать четырехслойные бумажные мешки, применяемые для упаковки, препаратом «пиренон» (ПР) (смесь 1 ч. пиретрина и 10 ч. пиперонилбутоксидов) из расчета 55 мг ПР на 1 мешок. Вместо ПР можно применять также лиганд или метоксифлор, однако они более токсичны для теплокровных. И. М.

51481. Горькое вещество из растения *Calea zacatechichi* Schl. Giral Francisco, Ladabaum Samuel. Principio amargo del *Zacatechichi*, «Ciencia» (México), 1959, 19, № 11—12, 243 (исп.; рез. англ.).—Для

та, то храни-  
стохости,  
остаточно,  
ицида на  
ме автора  
гусами на  
Hervey  
e yield of  
513—516  
нов *Lygus*  
й фасол  
ях 1957—  
тицидами  
оявления  
учены от  
д, сепина,  
виших в  
П. Попов  
на строе  
Matsui  
Insect  
англ.).—  
насекомых  
х рыжих  
ассивную  
омог. на  
слоев,  
парослых  
tinophara  
тиной гай-  
слоями  
играет  
токсич-  
П. Попов  
енка Se-  
Parkin  
-resistant  
«J. Sci.  
л.).—Для  
ияция ак-  
братыва-  
ов (ПР).  
гойчивой  
раса. На  
нов, при-  
куков на  
ПР без  
колению  
и жуки  
с жука-  
пиперо-  
го лишь  
еднем в  
у. Опе-  
и более  
темная  
уровнем  
1,2 раза  
П. Попов  
вающим  
skungs-  
g. «Gor-  
охране-  
ми, ре-  
мажные  
ом «пи-  
еронил-  
есто ПР  
дор. от  
И. М.  
a Zasa-  
m Sa-  
a» (Mé-  
).—Для

выделения из растения *C. Zacatechichi* из семейства сложноцветных горького в-ва (ГВ), обладающего инсектицидным действием, 4 кг сухого растительного материала экстрагировали 25 л гексана, р-ритель отгоняли, остаток отгоняли с водяным паром (получали 2,5 мл эфирного масла с т. кип. 233°/565 мм), а остаток растворяли в 400 мл гексана и фракционировали между гексаном и смесью  $C_2H_5OH$  и воды (1:4). Водно-спирт. экстракт экстрагировали 100 мл  $CHCl_3$ , р-ритель отгоняли, а остаток очищали кристаллизацией из бензола, получали 290 мг ГВ, выход 0,009—0,01%, т. пл. 173,5° ( $[a]_D^{20} -393^\circ$  ( $CHCl_3$ ; с 1%). Элементарный анализ ГВ соответствовал ф-ле  $C_{21}H_{28}O_3$  или  $C_{21}H_{26}O_3$ . ГВ хорошо растворяемо в  $CHCl_3$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$  и эфире. Благодаря наличию карбонильной группы ГВ осаждается 2,4-динитрофенилгидразином. Обесцвечивание р-ра  $KMnO_4$  указывает на наличие в ГВ двойной связи. Отрицательная р-ция с тетранитрометаном свидетельствует о том, что двойная связь сопряжена в молекуле ГВ с карбонильной группой. По данным ИК-спектра обнаружили также наличие ОН-групп и лактонного кольца.

А. Верецагин

5Л482. Стабилизирующее действие пиперонилбутоксидов на пиретрины, экранированных в ультрафиолетовом свете. Donaldson J. M., Stevenson J. H. The stabilising effect of piperonyl butoxide on pyrethrins exposed to ultraviolet light. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, 11, № 7, 370—373 (англ.).—Исследована стабильность р-ров чистого пиретрина (ПР) в дезодорированном керосине и с добавкой пиперонилбутоксидов (I) при облучении УФ-светом. Стабильность определяли биоанализом на *Ephestia cautella*. I не стабилизирует р-ры ПР. Увеличение продолжительности токсичности объясняется изменением соотношения I:ПР в сторону увеличения за счет разрушения ПР.

К. Швецова-Шилова

5Л483. О природных синергистах. Yamashita K. yōhei. «Нихон ногай кагаку кайси, Nippon bogei-kagaku kaishi, J. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 34, № 6, A25—A31 (японск.).—Обзор. Библ. 67 назв. А. Р.

5Л484. Синергистическая и антагонистическая активность смесей инсектицида с синергистом и механизм действия этих смесей. Sun Yun-Pei, Johnson Elmer R. Synergistic and antagonistic actions of insecticide-synergist combinations and their mode of action. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 4, 261—266 (англ.).—Определена токсичность ( $LD_{50}$ ) 33 фосфор- и хлорсодержащих инсектицидов и смесей каждого из них с синергистами пиретринов (СП). Конц-ия СП в р-ре всегда была постоянной (1%) вне зависимости от конц-ии инсектицида. В этой конц-ии СП не оказывали токсич. действия в отсутствие инсектицида. Показателем синергистич. или антагонистич. активности служило отношение  $LD_{50}$  инсектицида к  $LD_{50}$  смеси этого инсектицида с СП. Сезамек вызвал небольшое повышение токсичности для комнатных мух большинства фосфор- и хлорорганич. инсектицидов, в частности метилпаратиона и гектахлора. Некоторые фосфорорганич. соединения, содержащие аминную группу, становились в присутствии сезамека весьма высокотоксичными. Наибольшее повышение токсичности (в 38,7 раза) отмечено у 3-этоксии (*n*-диметиламинофенил)-фосфинилхлорид-хлоридата. Однако сезамек в смеси с некоторыми инсектицидами, напр. с метилпараоксоном и эпоксиэтом гектахлора, оказывал антагонистич. эффект. В организме мух сезамек затормаживал превращение алдрина в дильдрина. Результаты токсикологии, колориметрии и ферментативного анализа показывали, что синергистич. или антагонистич. действие СП может быть объяснено подавлением двух или более ферментативных окислительных систем, которые активируют или детоксицируют инсектицид. Одна из этих систем окисляет тиофосфаты и возможно циклодиеновые соединения, а другая оказывает более специфич. окисли-

тельное действие на соединения, содержащие аминную или амидную группу.

П. Попов

5Л485. Новый метод борьбы с клещами в citrusовых насаждениях. Sutton Harvey J. A new chemical and method for mite control in citrus groves, «Agric. Chemicals», 1960, 15, № 8, 50—51, 90 (англ.).—Для борьбы с клещами в насаждениях citrusовых применяют р-ры препарата дельта в путем опрыскивания насаждений с вертолета. Преимущества препарата — низкая летучесть и длительное остаточное действие, а также отсутствие токсич. действия на растения.

А. Верецагин

5Л486. Оценка препаратов для борьбы с комплексом видов клещей на вишне и персиках. Ellertson F. E. Evaluation of chemicals for control of a spider mite complex on cherry and peach. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 522—526 (англ.).—В 5-летних опытах, проведенных в шт. Орегон, суспензии и эмульсии триптона, суспензии кельтана и тедиона (I) давали весьма высокий эффект борьбы с бурым плодовым клещом *Bryobia arborea* и двумя видами паутиных клещей *Tetranychus telarius* и *T. medanieli* на вишне и персике. Суспензии арамита и этиона эффективно защищали деревья от паутиных клещей, но не от бурого плодового клеща. Суспензии диазинона, паратиона и малатиона защищали деревья от поражения клещами только на короткое время. По эффективности тедиона получены разноречивые данные. Суспензии сульфенона, овекса и хлорбензида оказались неэффективными против паутиных клещей. Опылывание 3%-ным dustом I эффективно при начальной небольшой зараженности клещами. Опылывание 3%-ным dustом кельтана позволяли уничтожать бурого клеща, но они были малодейственными против паутиных клещей. Пылевидные препараты арамита (3%), I (2%) и S (73 и 84%) дали отрицательные результаты борьбы как против бурого, так и обоих видов паутиных клещей.

По резюме автора

5Л487. Механизм инсектицидного действия. Colhoun E. H. Approaches to mechanisms of insecticidal action. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 4, 252—257 (англ.).—Критический обзор опубликованных данных по механизмам токсич. действия инсектицидов на насекомых. Насекомые отличаются от теплокровных по р-циям на инсектицидные и лечебные в-ва. На нервномышечную систему не действуют в-ва, вызывающие паралич у животных. Для объяснения механизма отравления таракана хлорорганич. инсектицидами нет эксперим. доказательств того, что отравление вызывается нарушением той или иной биохим. системы. Биологически активные в-ва, найденные в гемолимфе тараканов, отравленных ДДТ или дильдрином, являлись не причиной, а следствием отравления. Библ. 34 назв.

П. Попов

5Л488. Термиты и другие вредители древесины. Способы борьбы с подземными термитами под постройками путем фумигации и необходимые меры предосторожности. Hassler Karl. Procedures for precautions to observe with sub-slab fumigation for subterranean termites. «Pest Control», 1960, 28, № 7, 36, 48, 40, 42 (англ.).—Для борьбы с подземными термитами, повреждающими деревянные постройки, применяли 15%-ный р-р дибромэтана в нефтяном р-рителе с т. всп. 350°. Р-р с помощью насоса вводят в отверстия в полу построек, после чего отверстия заделывают. Описаны необходимые меры предосторожности, применяемые при работе с дибромэтаном.

А. Верецагин

5Л489. Хлорирование мела, полученного при сатурации по способу Вататко — Крижан. Vašátko J., Stankovič L. Vážba chlórů v saturačnej V-K kriede. «Chem. zvesti», 1959, 13, № 10, 592—601 (словак.; русск., нем.).—Найдено, что хлорированный В-К мел обладает инсектицидными свойствами. Испытания велись на *Musca domestica* в конц-ях  $10^{-5}$  и  $10^{-6}$ . Опыты продолжаются.

А. Рышкова

5Л1490. Лабораторная оценка веществ, отпугивающих тараканов. Burden G. S., Eastin J. L. Laboratory evaluation of cockroach repellents. «Pest Control», 1960, 28, № 6, 14 (англ.).—При одинаковом расходе в-ва наиболее продолжительное (91 день) отпугивающее действие на рыжих тараканов оказал *трет-бутилсульфинилдиметилдипиокарбамат*. Поверхности, обработанные 2-оксизетилотилсульфидом, пергидро-4а-дибензофуранметанолом или феихоловой к-той, отпугивали тараканов на протяжении первых 14 дней. Октилпропионилсульфид отпугивал тараканов в течение 7 дней. Оксипропидоктилсульфид, сополимер бутадиена и фурфуrolа и хризантемовой к-та отпугивали тараканов лишь первые 1—2 дня. 5-(1-изопропил-3-метилпиразолил)-диметилкарбамат эффективно отпугивал тараканов и вместе с этим обладал свойством контактного и фумигационного инсектицида; высокая токсичность для теплокровных (острая пероральная LD<sub>50</sub> для крыс равна 54 мг/кг) ограничивает применение этого в-ва против тараканов. Следующие соединения оказались не активными: 2-(1-аминоциклогексил)-циклогексанон, 3-хлорпропионилдотилсульфид, *трет-додецил-2-[2-(2-оксикетон)-этоксил]-этилсульфоксид*, 2-оксизетилотилсульфоксид, 5-(3-метил-1-фенилпиразолил)-диметилкарбамат и N-метилсульфинилдипибутиламин. П. Поном.

**5Д1491.** Атрактанты для насекомых. Beroza Merton. Insect attractants are taking hold. «Agric. Chemicals», 1960, 15, № 7, 37—40 (англ.).—Обзор. Лучшими препаратами в данное время являются:  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ , ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ),  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $2\text{-CH}_3\text{-4}$  (или  $5\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $2\text{-CH}_3\text{-4}$  (или  $5\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ )

COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>CHONCH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH-  
CH<sub>2</sub>O, ацетоксигексадецен-1-ол, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CHCH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>OH. Библ. 22 назв.

54192. Полиграфический метод определения малых количеств  $\gamma$ -ГХЦГ в гексахлоране. Финкельштейн Х. А., Куликова М. Н., Стройгин Г. М. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1959, вып. 3, 605—610. — Разработана метод полиграфич. определения небольших кол-в  $\gamma$ -ГХЦГ (I) в водно-ацетоновом р-ре при pH 11,5 и 30°, проводимый в сравнении с эталонным образцом и с внесением поправки на  $\alpha$ -ГХЦГ (II) в пробе. Метод рекомендуется для корректировки результатов хроматограф. анализа по ГОСТ 7854-55 на неполноту извлечения I из остатка II и  $\beta$ -ГХЦГ после метанолиевой экстракции при получении высокообогащенного ГХЦГ. Максим. отклонение анализов от средней величины составляет  $\pm 0,1\%$ , а максим. расхождение между параллельными анализами  $\pm 0,2\%$ .

5Л493. Метод быстрого определения ДДТ и ГХЦГ в муке и зерновых продуктах. Pauling G. Über eine Methode zur Schnellbestimmung von DDT und Gammaxan in Mehl und Getreide, «Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau», 1960, 56, № 8, 223—224 (нем.).—Для определения ДДТ и ГХЦГ 0,5—1 кг зерновых продуктов экстрагируют *n*-гексаном. Экстракт очищают хроматографированием на колонке с  $Al_2O_3$  и обработкой  $H_2SO_4$ . Р-тель отгоняют, остаток растворяют в  $CS_2$  и наличие ДДТ в экстракте определяют методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения при 12,8—13 м, а ГХЦГ при 14,6 м. В зерновых продуктах обнаружены продукты распада ДДТ (дихлордифенилдихлорэтан) и ГХЦГ (трихлорбензол). А. Верещагин

51494. Метод определения токсичности инсектицидных пленок для комнатных мух, основанный на положительном фототаксисе. Ward J., Gillham E. M., Potter C. A thermal preference method of bioassay of the toxicity of insecticidal films to houseflies. «Bull. En-

tomol. Res.», 1960, 51, № 2, 379—387 (англ.).—Метод основан на том, что дно поршневого экспозиметра имеет более высокую т-ру, чем стенки и верхняя часть. Мух, помещенных в экспозиметр, несколько смещают ко дну поршня, после чего насекомые сами садятся на более теплое (33°) дно, на которое предварительно наносат слой инсектицида. Дном может служить любая поверхность — стеклянная, деревянная и т. п. По проверочным опытам с ДДТ метод позволяет получать воспроизводимые результаты с достаточной степенью точности. П. Полев

5Л1495. Биологический метод анализа остатков инсектицидов в почве. Wheatley G. A., Hardman J. A. The bioassay of residues of insecticides in soil «Ann. Appl. Biol.», 1960, 48, № 2, 423—427 (англ.). — Биологический метод анализа для колич. определения дильдрина в почве состоит в том, что инсектицид экстрагируют из почвы однофазным взбалтыванием с ацетоном, затем после отстаивания экстракт декантируют, испаряют определенное его кол-во, на инсектицидный остаток сажаят плодовых мушек и через различное время производят подсчет кол-ва мертвых насекомых. О содержании дильдрина судят по времени, в течение которого погибает 50% мушек. Метод позволяет определять 0,03—0,5 мг дильдрина в 1 кг почвы, т. е. дозу 0,112 кг/га, равномерно распределенную в почвенном слое толщиной 20—30 см. Этим методом определена устойчивость дильдрина (дозы 1,1, 2,2 и 3,4 кг/га) в легкой суглинистой почве, содержащей 60—70% песка. Через 2½ года после внесения потери дильдрина в почве равнялись 53, 45 и 37% в зависимости от внесенной дозы. П. Попов

51496. Простой метод определения токсичности фосфорорганических инсектицидов. Matoušek Jiří, Smrč Rudolf. Jednoduchá metoda pro zjištění inhereční toxicity u organofosforových insekticid. «Pracovní lékař.», 1960, 12, № 6, 299—302 (чешск.; рец. русск., англ.). — Изучено действие на активность холинэстеразы изолированных отрезков кишки кролика *in vitro* следующих препаратов: паратиона, метилпаратиона, параксона, малатиона, систокса, метасистокса, акатина, табуна и сарина. Найдено, что в-ва со связью  $P=S$  не вызывают сокращений кишки, в то время как в-ва, содержащие связь  $P=O$ , вызывают их. Метод может найти применение для определения токсичности фосфорорганич. инсектицидов и ее ориентировочной оценки. Ф Рыпин

51497. Идентификация инсектицидов и акарицидов сравнительным анализом на биологическую активность. Harwood Robert F., Areekul Sutharn. Identification of insecticides and acaricides by comparative bioassay, «Science», 1960, 131, № 3410, 1369—1371 (англ.). —Идентификация основана на том, что различные виды насекомых, клещей и других членистоногих животных обладают различной степенью устойчивости к одному и тому же токсичному в-ву. Предварительно выбирают несколько таких стандартных видов биоиндикаторов, один из которых, обладающий средней чувствительностью, принимают за эталонный. Находят эксперим. путем дозу LD<sub>50</sub> (или конц-ию LC<sub>50</sub>) инсектицида или акарицида, которая дает гибель 50 % этого индикатора. Этой дозой обрабатывают остальные стандартные биоиндикаторы и фиксируют полученный процент гибели. Таким образом получают для каждого инсектицида и акарицида характерную для него эталонную шкалу сравнительной устойчивости стандартных индикаторов. Если требуется идентифицировать неизвестный инсектицид или акарицид, то определяют его LD<sub>50</sub> для эталонного биоиндикатора, этой дозой обрабатывают прочие стандартные биоиндикаторы и полученную сравнительную шкалу видовой устойчивости сравнивают с ранее найденными эталонными шкалами. Таким приемом можно идентифицировать индивидуально-ые инсектициды и акарициды, но не их смеси; в-ва

подлежа-  
тмент в-  
на шкала  
чивости  
ны одина  
ни токсич  
кации по  
и акарици  
пользовал  
ных жуко  
ратков А  
плодовая  
51498.  
став обы  
Nachweis  
utzmittel.  
253—258  
деления  
лять при  
дифенил  
лее устой  
жимого  
смесью  
идентиф

5Л499.  
nes J.  
Pract.», 1  
5Л500.  
СПА. J  
sport fis  
1959 (19  
ность дл  
ности х  
отношен  
способн  
бу. Особ  
эндри  
нее тока  
соедине  
бензолы  
ны случ  
до посл  
токсафе  
ключати  
путем  
вая гол  
тона.

5Л501  
Robert  
Ditmar  
Econ. E  
опрыск  
(1,1 кг/г  
опрыск  
нормы  
остатки  
были м  
7 дней  
опрыск  
мых; и  
нутых  
перера  
вается.  
татков  
держат  
банки,  
5Л501  
ние о  
mes l  
residue  
Entom  
*D. niti*



Метод  
стра имеет  
сть. Мух,  
ют ко дну  
на более  
о наносит  
поверх  
провероч  
ь восстано  
нью точ  
П. Попов  
атков на  
ardman  
in soil.  
(англ.).—  
еделения  
ицид экс  
ванием с  
деканте  
инсекти  
ерез раз  
рвххххх  
времени,  
дред, позво  
е почвы.  
енную в  
одом оп  
а, 2,2  
е р-ракаей  
а потери  
висисмо  
А. Попов  
иности  
ек Jifi,  
eni inhe  
Pracovní  
е русск.  
настера  
in vitro  
а р-рагона,  
акатина.  
P=S не  
ак в-ва,  
и может  
ти фос  
и оцеп  
Рышпа  
рицидов  
актив  
hagm.  
отпрага  
49—1370  
различ  
тоногах  
тивости  
ивительно  
биоа  
ей чув  
ахходят  
инсек  
% этого  
е став  
ий про  
ого яв  
эталон  
артный  
е неиз  
ют его  
обребе  
и срав  
ми. Та  
дуаль  
; в-во,

подлежащее идентификации, должно входить в ассортимент в-ва, для которых была предварительно найдена шкала устойчивости; при разработке шкалы устойчивости и при идентификации должны быть соблюдены одинаковые условия и приемы определения степени токсичности. Пригодность такого приема идентификации показана на примере работы с 31 инсектицидом и акарицидом. В качестве стандартных объектов использовали плодовых мушек *Drosophila*, рыхих хлебных жуков *Cryptolestes*, мучных клещей *Tyrophagus* и рачков *Artemia* за эталонный объект была принята плодовая мушка.

П. Попов  
51498. Определение эмульгаторов, входящих в состав обычных средств защиты растений. Nauck G. Nachweis von Emulgatoren gebräuchlicher Pflanzenschutzmittel. «Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.», 1959, 49, № 2, 253—258 (нем.; реэ. англ.).—Предложено вместо определения паратиона, систокса и метасистокса определять при отравлении наличие эмульгатора бензилоксидифенилполиглицевого эфира, который является более устойчивым в-вом. Эмульгатор выделяют из содержимого желудка путем экстракции спиртом и нитруют смесью  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Нитропродукты разделяют и идентифицируют хроматографич. методом.

Л. Вольфсон

51499. Остатки инсектицидов и фунгицидов. Barnes J. M. Insecticide and fungicide residues, «Lab. Pract.», 1960, 9, № 9, 655—658 (англ.).—Обзор. А. Р.

51500. Влияние пестицидов на рыбные ресурсы США. Janzen Daniel H. The effects of pesticides on sport fisheries. «Proc. Gulf and Caribbean Fish. Inst.», 1959 (1960), June, 50—55 (англ.).—Наибольшую опасность для рыбы представляют инсектициды, в особенности хлорированные углеводороды, инертные в хим. отношении и слабо поддающиеся детоксикации, но способные оказывать сильное токсич. действие на рыбу. Особенно опасны в этом отношении ДДТ, алдрия, эндрин и гептахлор. Фосфоорганич. инсектициды менее токсичны. Из гербицидов опасные представляют соединения динитрофенола, ароматич. р-рителя и хлорбензолы; 2,4-Д и 2,4,5-Т мало токсичны. Были отмечены случаи массовой гибели рыбы в озерах шт. Колорадо после опрыскивания с самолета р-рами алдрина, токсафена и эндрина. Действие пестицидов может заключаться в прямом отравлении рыбы, в отравлении путем концентрирования в планктоне, а также вызывая голодание рыбы вследствие уничтожения планктона.

А. Верецагин

51501. Изучение остатков ДДТ на перце. Menzer Robert E., Burbutis Paul P., Hofmaster R. N., Ditman L. P. DDT residue studies on peppers. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 622—624 (англ.).—После опрыскивания растений перца препаратами ДДТ (1,1 кг/га) кол-во инсектицида на плодах сразу после опрыскивания было не более официально допустимой нормы (7 мг/кг). При вдвое увеличенной дозе ДДТ его остатки на плодах повысились менее чем в 2 раза, но были выше допустимой нормы. По анализам через 7 дней остатки ДДТ на плодах собранных с растений, опрыснутых в дозе 1,1 и 2,2 кг/га, были менее допустимых; исключение составляли плоды с делинок, опрыснутых препаратом ДДТ, содержащим прилипатель. При переработке плодов на консервы ДДТ частично смывается. После обычных двух промывок содержание остатков ДДТ снизилось с 2,8—8,4 до 0,8—3,7 мг/кг; содержание ДДТ в готовых консервах, упакованных в банки, колебалось от 0,5 до 4,4 мг/кг. П. Попов

51502. Борьба с *Diaphania nitidalis* Stoll и изучение остатков малатиона и фосфидина. Roberts James E., Anderson Leo E. Pickleworm control and residue studies with malathion and phosdrin. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 3, 482—483 (англ.).—В борьбе с *D. nitidalis* фосфидин (I) (0,56 кг/га) более эффективен,

чем малатион (II) (1,68 кг/га). В огурцах после обработки в течение 3 дней кол-во II остается неизменным (<0,5 мг/кг), а I в первые сутки содержится в кол-ве ~0,1 мг/кг, а на третий день полностью исчезает.

А. Рышпа

51503. Токсикологическая характеристика нового инсектицида М-81 и его влияние на качество пищевых продуктов. Тостановская А. А. «Вопр. питания», 1960, 19, № 4, 61—65 (реэ. англ.).—При обработке виноградинок М-81 и меркаптофосом (I) (по 0,3%) за 3 месяца до сбора урожая в винограде был обнаружен только I. Рекомендуется заменять по возможности I и октаметил (II) препаратом М-81. Допустимые остаточные кол-ва М 81 ≤ 0,5—0,7 мг/кг. LD<sub>100</sub> для крыс I, II и М-81 равны 8, 10 и 100 мг/кг.

А. Рышпа

51504. Бис-(трихлорметил)-трисульфид, новое средство для протравливания семян. Zbировскý Miroslav. Bis-trichlormethyltrisulfid, nové nadějně mofidlo semen. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 3, 416—422 (чешск.; реэ. русск., англ.).—Бис-(трихлорметил)-трисульфид (I) получают при растворении перхлорметилмеркаптана (II) в дибутиловом эфире, серном эфире или дибутилформамиде, предварительно насыщенных  $\text{H}_2\text{S}$ . Иногда необходимо повторять насыщение во время р-ции. Полученный продукт устойчив в нейтр. среде и неустойчив в щелочной. II получают при пропускании 35 г сухого  $\text{Cl}_2$  за 1 час через 100 г  $\text{CS}_2$  и 0,2 г  $\text{I}_2$  (как катализаторы). Полнота хлорирования 78% от теоретич., т-ра 15—20°. Из реакционной смеси удаляют фракцию до 90°, остаток отгоняют с водяным паром и отбирают фракцию 140—150°. I активен против мокрой головни пшеницы (*Tilletia caries* (de Cand.) Tul., *Fusarium* sp. и пыльной головни *Ustilage avenae* (Pers.) Rostv. I не фитотоксичен для растений, а в дозе, превышающей фунгицидную в 4 раза (1200 г на 100 кг зерна), стимулирует рост пшеницы. Ф. Рышпа

51505. Применение фунгицидов для повышения грабустойности электрической изоляции в тропических условиях. Яманов С. А., Альбицкая О. Н. «Тр. Всес. электротехн. ин-та», 1959, вып. 3, 97—107

51506. Борьба с болезнью риса в Мисоре при помощи фунгицидов. Venkatakrishnaiah N. S., Delvi M. H. Blast on rice in Mysore — trials with fungicides for the control of the disease. «Rice News Teller», 1960, 8, № 1, 16—18 (англ.).—При борьбе с болезнью риса, вызываемой грибом *Pyricularia oryzae* Grev., наименьшая зараженность была после обработки семян 6%-ной бордосской жидкостью, но самый высокий урожай был при обработке 20%-ным перезаном. При использовании аморфной S и блитокса зараженность снижалась на 50%. А. Рышпа

51507. Влияние бицидов на выживаемость микоризных грибов. Persidsky D. J., Wilde S. A. The effect of biocides on the survival of mycorrhizal fungi. «J. Forestry», 1960, 58, № 7, 522—524 (англ.).—Смесь, обычно применяемая для борьбы с вредными почвенными насекомыми и возбудителями болезней, состоящая из хлордана (11 кг/га), тиозана (67 кг/га) и аллилового спирта (56 кг/га) подавила развитие микоризных грибов в лесной почве примерно на 50%, а при дозе в 3 раза более высокой развитие их было полностью приостановлено. П. Попов

51508. О фунгицидной активности 2-о-хлорфенил-имино-3-о-хлорфенилтиазолидона-4-о-хлорфенилтиазолидона-2,4 и их ацетоксимеркурпропизводных. Bhargava P. N., Saxena I. D. «Виджана паршад анусадхан патрика, Vijnana parishad anusandhan patrika, Res. J. Hindi Sci. Acad.», 1959, 2, № 2, 89—92 (хинди; реэ. англ.)

51509. Изучение распределения в древесине веществ, предохраняющих от гниения. Belford D. S., Cook C. D. Research on a water-borne preservative. «Wood», 1960, 25, № 8, 330—332 (англ.).—Гомогенат

древесины сосны Дугласа *Pseudotsuga taxifolia* после обработки ее препаратом Tanalith C высушивали на сеточных с пленкой формира и изучали в электронном микроскопе при увеличении в 10 000 раз. Обнаружено скопление препарата главным образом в клеточных стенках древесины.

**51510.** Смеси специфических фунгицидов для протравливания семян сахарной свеклы. Leach L. D., Hills F. J. Combinations of specific fungicides for sugar beet seed treatment. *J. Amer. Soc. Sugar Beet Technol.*, 1960, 11, № 1, 75—83 (англ.).—По тепличным опытам протравливание семян пентахлорнитробензолом (I) защидало всходы от *Rhizoctonia solani*, но не было эффективным против *Pythium*. Бензоилгидразон хлороксида (байер 15080) (II), наоборот, защищал семена от питиума, но не от ризоктонии. Ни один из этих фунгицидов не был эффективен против *Aphanomyces cohlloides*. *n*-Диметиламинобензолдиазосульфат Na (дексон, байер 22555) (III) оказался эффективным против двух видов питиума, но не эффективен против ризактонии; смесь III с I очень хорошо защищала всходы от ризоктонии и питиума. По 3-летним полевым опытам протравливание семян I (1,25—2,5 г/кг) почти не улучшило густоту стояния всходов по сравнению с контрольной, полученной на посевах непротравливаемыми семенами. I (1,25 г/кг), добавленный к фигому (1,9 г/кг), не только не улучшил, но в некоторых случаях даже ухудшил эффект. III (1,0 г/кг) был лучше фигона (1,25—1,9 г/кг) и каптана (3,1 г/кг) и оказался в среднем эффективнее II (0,6 г/кг). В некоторых опытах протравливание смесью III с I было эффективнее, чем протравливание одним III. Для протравливания использовали пылевидные препараты, содержащие 50—85% фунгицида; приведенные выше дозы даны в пересчете на фунгицидное соединение.

**51511.** Химическая борьба с черной ножкой, сухой гнилью клубней и вертициллезным вилтом картофеля. Robinson D. B., Ayers G. W., Campbell J. E. Chemical control of blackleg, dry rot and Verticillium wilt of potato. *Amer. Potato J.*, 1960, 37, № 6, 203—212 (англ.).—Протравливание посадочного материала (клубней картофеля) сулемой, семезаном (смесью оксимеркурнитрофенола с оксимеркурхлорфенолом) или агристрепом давало в большинстве случаев положительный эффект борьбы с черной ножкой картофеля. Фигон, спертон, дитан, каптан, тетрамин, каратан, сульфурон, коло-100 и известь были в лучшем случае малоактивными протравителями. Сухая гниль клубней и вертициллезный вилт подавлялись семезаном или сулемой, подкисленной HCl (к-той). Каптан, спертон, фигон, дитан и агримидин-500 не были эффективны. Обработка клубней семезаном или смесью его с агристрепом позволяла предотвращать поражение картофеля двумя или даже тремя указанными видами заболеваний, чего не получено в опытах со смесью каптана с агристрепом. Сулема всегда оказывала явный фитотоксич. эффект. Повреждения растений семезаном носили случайный характер и при благоприятных для развития растений метеорологич. и почвенных условиях этот фунгицид давал хороший эффект борьбы и не приводил к выпаду растений.

**51512.** Новые фунгициды для борьбы с болезнями плодовых деревьев. Groves A. B. New fungicides for fruit disease control. *Agric. Chemicals*, 1960, 15, № 6, 36—37, 109 (англ.).—Из фунгицидов, применяемых в США, рассмотрены каптан, цинеб, дихлон, дионин, глиодин, тиурам, фалтан, фенилмеркурацетат и триэтаноламиниовая соль фенилтрутти. Кратко указаны положительные и отрицательные качества этих фунгицидов. Существующий ассортимент полностью не удовлетворяет предъявляемым требованиям и требуется изыскание новых, еще более эффективных и удобных фунгицидов.

П. Попов

**51513.** К вопросу об изолировании гранозана при судебнохимических исследованиях. Микрюкова Н. С. «Тр. Пермск. фармацевт. ин-та», 1959, вып. 1, 175—177.—Для качественного доказательства гранозана (I) к 1—2 г приливают 5%-ной HCl (к-ты) до кашеобразной консистенции, в смесь помещают на 5—10 мин. медные проволочки, которые покрываются серым налетом. После промывания водой и высушивания спиртом и эфиром проволочки и кристалл  $I_2$  помещали в трубку, запаянную с одного конца; после нагревания на холодной части трубки появляется желто-красный налет  $HgI_2$ . Чувствительность метода 15—25 мг I.

**51514.** Видоизмененный колориметрический метод определения дихлорфена. Ashton F. C. Modifications to a colorimetric method for determining dichlorophen. *Analyst*, 1960, 85, № 1014, 685—686 (англ.).—Для определения фунгицида дихлорфена (5,5'-дихлор-2,2'-диоксифенилметана) (I) по видоизмененному методу Готлиба и Марша (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1946, 18, 16) 1,0—2,0 г текстильной ткани экстрагировали 4 раза по 5 мин. порциями по 25 мл р-ра 13,75 г буры и 1,125 г NaOH в 1 л воды, pH 9,7. Общий объем экстракта доводили до 200 мл буферным р-ром, 2 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, прибавляли 30 мл буферного р-ра и 1,5 мл 1%-ного р-ра 4-аминоантипиррина. После смешивания добавляли 10,0 мл 0,25%-ного р-ра  $KIO_4$  и доводили до метки буферным р-ром. Оптич. плотность р-ра измеряли в кюветках 1—2 см при 510 мμ через 5—30 мин. после приготовления р-ра, содержание I в испытуемом образце определяли по калибровочной кривой. Линейный ход кривой наблюдался в пределах концентрации I от 40 до 300 γ. Определение проводили при 15—20. При pH буферного р-ра 9,25, 9,7, 10,0 и 10,4 получены значения содержания I в текстильной ткани, равные, соответственно, 1,26, 1,26, 1,23 и 1,24%. А. В.

**51515.** Определение 2,6-дихлор-4-нитроанилина в дитраниле и некоторых фунгицидных составах методом инфракрасной спектроскопии. Marshall P. G. The determination of 2:6-dichloro-4-nitroaniline in ditanil and some fungicidal formulations by infra-red spectroscopy. *Analyst*, 1960, 85, № 1014, 681—683 (англ.).—Для определения содержания 2,6-дихлор-4-нитроанилина (I) в фунгициде дитраниле, используемом для борьбы с поражением грибом *Botrytis* салата, тюльпанов и других растений, а также в алисане и фунгицидных дустах приготавливают 0,356—0,396%-ные р-ры I, 0,4%-ный р-р 2-хлор-5-нитроанилина (II) и 0,008%-ный р-р хлоранила (III) в  $CHCl_3$  и определяют ИК-спектр р-ров в области 1475—1095  $cm^{-1}$ , получают калибровочные кривые для каждого компонента. При анализе стандартной смеси, содержащей 92,4% I, 7,2% II и 0,4% III получили значения содержания 92,5—93% I, 6—7% II и 0,5% III. В препарате дитранила содержалось 92,1—97,6% I, 2—4% II и 0—0,5% III. В алисане содержалось 3,92—4,15% I. В фунгицидном порошке содержалось 47,8—52,3% I. Точность определения I достигала  $\pm 1\%$ , а точность определения II и III 10%.

**51516.** Опыт химической борьбы с сорняками моркови в 1951—1955 гг. Vidme Torstein, Jakobsen P. Aulis. Forsøk med kjemiske midler mot ugras i gulrot. 1951—55. «Forsk. og forsøk landbr.», 1960, 11, № 4, 351—365 (норв.; рез. англ.).—Довсходовая обработка посевов моркови 5%-ной  $H_2SO_4$  в сочетании с послевсходовым (в фазе 1—2 листьев) опрыскиванием минер. маслами (750 л/га) и одной прополкой обеспечивала повышение урожая моркови на 25%. Обработка гербицидами и прополка дали меньший процент поврежденных корнеплодов, чем одна прополка. Опрыскивание уменьшило время, требуемое для ручной прополки на 30—85%. Две послевсходовые обработки маслами оказались менее эффективными, чем одна. Масла Shell Weed Killer и Esso Weed Killer 35 были равноценны

Дизельное масло также высоко эффективно против сорняков, но применение его вызывает неприятный запах у моркови, особенно если опрыскивание проводится менее чем за 4—5 недель до уборки. Пырей и крестовник обыкновенный устойчивы к маслам.  $H_2SO_4$  должна применяться не позже, чем за 2—3 дня до прорастания моркови.

**5.1517. Новые гербициды.** Harvey W. A. New herbicides. «Agric. Chemicals», 1960, 15, № 2, 41—43, 106—107 (англ.).—Новые препараты контактного действия карсил, дикрил и солан перспективны для борьбы с сорняками в посевах моркови и сельдерея. Для усиления действия на сорняки к 2,4-ДМ добавляют небольшие кол-ва 2,4-Д. Изучаются препараты противозлакового действия рандокс, ветадекс, эптам. 1%-ный р-р далафона используется для уничтожения куртин гумай и сивнороя. Хлорзамец, бензойные к-ты уничтожают вилки и выноки. В качестве стерилизаторов почвы успешно начали применяться атразин, симазин, хлорбензойные к-ты, трихлорфенилуксусная к-та (фенак), эрбон, хлорек, гексахлорэтан. Эти препараты поглощаются корневыми системами растений, но могут действовать и через листья. Широко внедряются смеси борагов с хлоратами, монуроном и 2,4-Д. Новые активные фунгициды — милон и вапам.

**5.1518. Поглощение гербицидов корнями.** Crafts A. S., Yamaguchi S. Absorption of herbicides by roots. «Amer. J. Bot.», 1960, 47, № 4, 248—255 (англ.).—При погружении растений в р-ры 2,4-Д, меченой  $C^{14}$  в карбоксиле, препарат наиболее активно передвигается по тканям хлопчатника. 2,4-Д слабо передвигается в верхние части растений фасоли и ячменя. Из многих испытанных меченых гербицидов 2,4-Д, монурон, симазин и индололиуксусная к-та наиболее полно поглощались корнями. Монурон и симазин быстрее других препаратов поступали в листья растений. Далафон медленно накапливается в корнях, а в листьях обнаруживается только через 2 дня.

**5.1519. Эффективность применения 2,4-Д в борьбе с сорняками.** Новинский Ю. С. «Защита раст. от вредит. и болезней», 1960, № 9, 7—8.—Опрыскивание яровой пшеницы Na-солью 2,4-Д (1 кг/га) снизило кол-во сорняков втрое, а урожай увеличился с 14,5 до 18 ц/га. Кукурузу наиболее эффективно обрабатывать 2,4-Д за 2—3 дня до всходов (2 кг/га) и в фазу 3—4 листьев (1 кг/га). Урожай увеличивается на 44 ц/га. При опрыскивании проса (400 л/га) урожай увеличился с 14,4 до 17 ц/га. При обработке посевов суданки, тимотефки, костра и овсяницы урожай прибавился на ~2 ц/га.

**5.1520. Действие 2,4-Д и 2,4,5-Т.** Mantey Norman A. Narrative of effects of 2,4-D & 2,4,5-T. «Proc. 113th Annual Meet. Ohio State Hortic. Soc.», 1960, 139—143 (англ.).—Виноградники, томаты, хлопчатник, фруктовые деревья и цветы страдают даже от малых доз 2,4-Д. Несмотря на то, что аминные соли 2,4-Д малолетучи, при авиаобработке р-р может сноситься ветром. Повторный снос малых кол-в 2,4-Д вызывает возрастающее гербицидноо действие. Даже слабое поражение фруктовых культур исключает их созревание: цветочные почки повреждаются; снижается холодоустойчивость фруктовых деревьев.

**5.1521. Применение гербицидов при возделывании американского алоэ.** Fleming S. D. Herbicides in sisal cultivation. 1. «World Crops», 1960, 12, № 6, 219—221 (англ.).—Однолетние и двулетние сорняки в питомниках уничтожают направленным опрыскиванием далафоном, а также эфирами 2,4-Д и 2,4,5-Т. Л. Стонов

**5.1522. Борьба с кустарниками из вида Solanum.** Brzostowski H. W. Sodom apple control. «E. Afric. Agr. J.», 1960, 25, № 4, 214—219 (англ.).—Кустарники *Solanum delagoense* Dunal, *S. camrylacanthum* Hochst., засоряющие пастбища, полностью уничтожались двукратным опрыскиванием аминной солью 2,4-Д (2,1—

2,5 кг/га), смесью 2,4-Д и 2,4,5-Т (1,25—1,75 кг/га); бутоксипропиловым эфиром 2,4-Д (1,7 кг/га) и аминотриазолом (4,5 кг/га). Лучшие результаты получались, когда кустарники сжигались или вырубались, а по достижении фазы цветения опрыскивались гербицидами. Дозы препаратов производных 2,4-Д и 2,4,5-Т даны в пересчете на свободные кислоты.

**5.1523. Борьба с молочаем в посевах сахарного тростника химическим методом.** Muthuswamy R. Control of *Crotan sparsiflorus* Mor. in sugarcane fields by chemical method. «Indian Sugar», 1960, 9, № 12, 691—692, 695—697 (англ.).—2М-4Х (10 кг/га) и 2,4,5-Т (3,75 кг/га) при дождевой обработке плантаций сахарного тростника вдвое снижали кол-во молочая. 2,4,5-Т эффективна также и при послевсходовой обработке через 8 недель после посадки тростника. 2М-4Х слабее поражала сорняк в этот период. Ни один из гербицидов — феноксипроизводных не угнетает рост тростника.

**5.1524. Результаты применения 2,4,5-ТП на сливе в 1959 году.** Proebsting E. L., Jr. 1959 results with 2,4,5-TP on Richards Early Italian prunes. «Proc. 55th Annual Meet. Wash. State Hortic. Assoc.», 1959, 56—57 (англ.).—Опрыскивание сливовых деревьев 0,003%-ным р-ром 2,4,5-трихлорфеноксипропионовой к-ты через 37—56 дней после полного цветения снижало опадение плодов перед уборкой. Урожай слив повышался на 40—50%.

**5.1525. Механизм действия и применение фенилкарбаматов в борьбе с сорняками.** The mode of action and use of phenylcarbamates in weed control. «Pest Technol.», 1960, 2, № 6, 10—14 (англ.).—Обзор. Новый гербицид — 4-хлорбутил-2-ил-N-3-хлорфенилкарбамат применяют в борьбе с овсяком в дозах 0,25, 0,42 и 0,56 кг/га соответственно в посевах озимой и яровой пшеницы, ячменя и льна, а в дозе 0,84 кг/га в посевах гороха, фасоли, картофеля, сахарной свеклы и капусты. Посевы опрыскивают, когда овсюг находится в фазе 1—2 листа, т. е. через 6—9 дней после прорастания. Леп нельзя опрыскивать до достижения им фазы 8—10 листьев. Библ. 21 назв.

**5.1526. Химическая пинцировка семенников сахарной свеклы.** Доля В. С. Хімічна пінцировка висадки в цукрових буряків. «Доповіді Укр. акад. сільськогоспод. наук», 1960, № 3, 3—5 (укр.; рез. русск.).—Лучшим препаратом для пинцировки с целью ускорения созревания семенников был ГМК в концентрации 0,01% в период начала цветения.

**5.1527. Новые триазины.** Gast A. Neuere Triazine. «Meded. Landbouwhogeschool. en opzoekingsstat. staat Gent», 1959, 24, № 3—4, 857—863 (нем.).—Пропазин [2-хлор-4,6-бис-(изопропиламино)-сим-триазин] (1—10 кг/га), внесенный через две недели после посева сельдерея, не причинял никакого вреда сельдерее, уничтожал пирицу, звездчатку среднюю, осот и мятлики. Урожай повышался значительно. До и послевсходовое применение пропазина на моркови в дозах 0,5—3 кг/га очищало посевы от крестовника, осота, мятлики. Прометон [2-метокс-4,6-бис-(изопропиламино)-сим-триазин] лучше, чем атразин и особенно симазин, проявляет по профилю почвы.

**5.1528. Снижение фитотоксичности 3-амино-1,2,4-триазола в растениях томатов.** Sund Kenneth A., Putala Eugene C., Little Henry N. Reduction of 3-amino-1,2,4-triazole phytotoxicity in tomato plants. «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 3, 240—242 (англ.).—Аденин, гуанин, гипоксантин и другие пурины, внесенные вместе с аминотриазолом (I), снижали угнетающее действие I на томаты. Предполагается, что I вступает в р-ции с пуринами. Флавинмононуклеотид и флавинадениндинуклеотид не только ослабляли действие I на растения, но предотвращали разрушение хлорофилла.



**5Л529.** Оценка скорости репродукции обыкновенного паутиного клеща на растениях фасоли, обработанных гиббереллином. Eichmeier Jack, Guyer Gordon. An evaluation of the rate of reproduction of the two-spotted spider mite reared on gibberellintreated bean plants. «J. Econ. Entomol.», 1960, 53, № 4, 661—664 (англ.).—Клещи *Tetranychus telarius*, разводившиеся на растениях ланкой фасоли, обработанных гиббереллином, имели резко сниженную воспроизводимость потомства. Пересадка клещей с необработанных гиббереллином растений на обработанные приводила к сильному снижению половой продукции, но после обратной пересадки интенсивность откладки яиц поднималась до первоначального уровня. Снижение потенциала воспроизводства потомства клещей нельзя объяснить в данном случае уменьшением содержания минер. солей в растениях, обработанных гиббереллином. П. Попов

**5Л530.** Определение остатков нонанола в картофеле. Vliet W. F. van, Schriemer W. H. Determination of nonanol residues in potatoes. «Nature (Engl.)», 1960, 187, № 4733, 235—236 (англ.).—Для определения 3,5,5'-триметилгексанола-1 (I) в воздухе картофелехранилищ отбирают 5 л воздуха, экстрагируют 50 мл  $C_6H_5CH_3$ , отбирают 7 мл р-ра, смешивают с 30 мл твердого оксихинолята V (осадок, образующийся при сливании р-ра 15 г 8-оксихинолина в 600 мл  $CH_3COOH$  и р-ра 2,3 г  $NaVO_3 \cdot 4H_2O$  в 600 мл воды), выдерживают 1 час при 100°, охлаждают, отфильтровывают, промывают 2 мл  $C_6H_5CH_3$ , соединяют, доводят до 10 мл и измеряют экстинкцию р-ра при 375 мμ. Для определения I в картофеле образец весом 1 кг измельчают, суспендируют в 2,5 л воды, отгоняют с водяным паром 300 мл, экстрагируют 2 × 25 мл  $C_6H_5CH_3$ , доводят до объема 50 мл, отбирают aliquot 7 мл и обрабатывают, как выше. Воспроизводимость метода 75%. К. Швецова-Шилова

**5Л531.** Анализ гербицидных препаратов, содержащих 2-метил-4-хлорфеноксиуксусную кислоту и трихлорбензойную кислоту. II. Определение 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии. Gardner K., Overton K. C. Analysis of MCPA/TBA herbicide formulations. II. A gas-liquid chromatographic method for the determination of 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid. «Analyt. chim. acta», 1960, 23, № 4, 337—345 (англ.; рез. франц., нем.).—Для разделения 2М-4Х (I) и трихлорбензойной к-ты (II) в гербицидных препаратах I и II превращали в метиловые эфиры, растворяя 1 г смеси к-т в 20 мл  $CH_3OH$ , прибавляя 1 мл конц.  $H_2SO_4$  и нагревая в течение 4 час. К смеси прибавляли 100 мл воды и метиловые эфиры экстрагировали  $CH_2Cl_2$ . В этих условиях I и 2,4,5-П этерифицировались на 98 и 97,5% соответственно, а 2,3,6-П не подвергалась этерификации. Метиловые эфиры разделяли на колонке смеси вакуумной смазки апиезон М (25%) и селита 545, используя в качестве носителя  $H_2$  или  $N_2$  со скоростью 50 мл/мин и давлением на входе 0,2 кг/см<sup>2</sup> при 190°. В качестве стандарта использовали этилбензоат (III). Калибровочный фактор колонки вычисляли по ф-ле  $C = W_{scap}/W_{pas}$ , где  $a_p$  — площадь пика I на выходной кривой,  $a_{sc}$  — площадь пика III,  $W_p$  — вес I в г и  $W_{sc}$  вес III в г. Содержание I в испытуемом образце вычисляли по ф-ле  $I = W_{sa}/CW_{as}$ , где  $a$  — площадь пика I,  $a_s$  — площадь пика III,  $W$  — вес испытуемого образца в г и  $W_s$  — вес III в г. Данный метод позволяет осуществлять полное отделение I от изомеров I и II. Часть I см. РЖХим, 1961, 4Л452. А. Верещагин

**5Л532.** Определение α-(4-хлор-2-метилфенокси)-пропионовой кислоты в смеси хлорметилфеноксипропионовых кислот методом газо-жидкостной хроматографии с применением свидетелей. Higson H. G., Butler D. The determination of α-(4-chloro-2-methylphenoxy)propionic acid in chloromethylphenoxypropionic acids by gasliquid chromatography with an internal standard. «Analyst», 1960, 85, № 1014, 657—663 (англ.).—Для опре-

деления в смеси хлорметилфеноксипропионовых к-т (I) α-(2-метил-4-хлор)-феноксипропионовой к-ты (2М-4ХП) смесь к-т превращают в бутиловые эфиры в бутиловом спирте, содержащем 2% сухого HCl (газа) при нагревании в течение 30 мин. Бутанол и HCl отгоняют и получают бутиловые эфиры к-т в виде 30–40%-ного р-ра в бутиловом спирте. В качестве свидетеля использовали диметилфталат (I). Разделение эфиров проводили на колонке 25%-ного полипропиленсебацата на селите 545 при 230°, силе тока 190 мА, газ-носителя  $N_2 + H_2$  (75:25), давлении на выходе 385 мм рт. ст., давлении на входе 750 мм рт. ст., скорости течения газа 1,2 л/час и с катарометром на выходе. Калибровочный фактор вычисляли по ф-ле  $F = (\text{площадь пика I} / \text{площадь пика 2М-4ХП}) \times (\text{вес 2М-4ХП в г} / \text{вес I в г})$ . Содержание 2М-4ХП вычисляют по ф-ле:  $(\text{площадь пика 2М-4ХП} / \text{площадь пика I}) \times (\text{вес I в г} / \text{вес испытуемого образца в г}) \times (214,5/27,5) \times (F/T) \times 10\,000$ . Предложенный метод обеспечивает полное отделение 2М-4ХП от 6-хлор-2-метил- и 4,6-дихлор-2-метилфеноксипропионовой к-т в препаратах, содержащих >85% 2М-4ХП. А. Верещагин

**5Л533.** Токсикология далапона (натриевая соль α,α-дихлорпропионовой кислоты). Paunter O. E., Tusing T. W., McCollister D. D., Rowe V. K. Toxicology of dalapon sodium (2,2-dichloropropionic acid, sodium salt). «J. Agric. and Food Chem.», 1960, 8, № 1, 47—51 (англ.).—LD<sub>50</sub> далапона (I) при введении через рот крысам, мышам, свиньям, кроликам и курам равна 3,8—7,8 г на 1 кг живого веса. I не вызывает серьезных патологий, изменений. При вскрытии животных в желудочно-кишечном тракте обнаружено большое кол-во жидкости. Даже 10%-ный р-р почти не раздражал кожу подопытных животных. 1%-ный р-р I абсолютно безвреден. Способность к размножению и лактации не нарушались у мышей, получавших 150 мг I на 1 кг живого веса ежедневно. Многолетнее скормление I собакам и крысам (50—100 мг/кг ежедневно) вызывало только некоторое увеличение веса почек. В тканях животных и в молоке обнаружены ничтожные кол-ва I. Л. Стонов

**5Л534.** N-(диметилтиокарбамилмеркаптометил)-карбаминные эфиры. Meuly Walter C. N-(dimethylthiocarbamyl-mercaptomethyl)- carbamate esters. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2910488, 27.10.59.—Соединения общей ф-лы (R') (R'')NC(S)SCH<sub>2</sub>NHCOOR (I), (R, R', R'' = C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-алкил) получают по ранее описанному методу (см. РЖХим, 1960, № 3, 10298). К р-ру 45 ч.  $C_2H_5OC(O)NH_2$  в 56 ч. воды прибавляют 23 ч.  $(CH_3)_2NH$  (57 ч. 40%-ного водн. р-ра) и 42 ч. 37%-ного водн. р-ра  $CH_2O$ , затем 39 ч.  $CS_2$  при 20—25°, перемешивают 16 час., охлаждают до 10°, выдерживают 3 часа, отфильтровывают, промывают водой. Масло, содержащееся в маточном р-ре, закристаллизовывается через 24 часа, получают  $C_2H_5OC(O)NHCH_2SC(S)N(CH_3)_2$ , т. пл. 59—60°. Аналогично получают  $изо-C_3H_7OC(O)NHCH_2SC(S)N(CH_3)_2$ , т. пл. 78—79°. I являются эффективными родентицидами. К. Швецова-Шилова

**5Л535.** Улучшенный метод обработки поверхности. Maudslay John Richard. Improvements in or relating to the treatment of surfaces. [Aerovar Holdings Ltd]. Англ. пат. 824243, 25.11.59.—Для повышения эффективности борьбы с летающими насекомыми пластмассовые покрытия (ПК) (напр., мочевиноформальдегидные), содержащие пестициды, обрабатывают в течение некоторого времени аэрозолем того же или другого пестицида. ПК, содержащие ДДТ, можно обрабатывать аэрозолем, ГХЦГ или ДДТ. И. Мильштейн

**5Л536.** Продукты реакции тригалонитроалкенов с диенами. Bluestone Henry. Reaction products of trihalonitroalkenes with dienes. [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2917551, 15.12.59.—R 58 мл циклопентадиена

прибавляют за 45 мин. при охлаждении до 70° р-р 56,5 г  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHNO}_2$  в 38 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$ , смесь кипятят 2 часа и после дистилляции получают 5-трихлорметил-6-нитробензил-2,2,4,4-гептен-2, т. кип. 100–102°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5344. Аналогично из 38,1 г I и 20 мл бутадина в запаянной трубке при 85–90° синтезируют 3-трихлорметил-4-нитроциклогексен, т. кип. 94–98°/1 мм. Из 19,5 г I и 8,2 г 2,3-диметилбутадина получают 1,2-диметил-4-нитро-5-трихлорметилциклогексен, т. кип. 120–122°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5223, а из 9,5 г I и 8,9 г антрацена получают 11-нитро-12-трихлорметил-9,10-дигидро-9,10-эпидиметиленаантрацен, т. пл. 95,5–96,5°. Полученные соединения обладают инсектицидной активностью.

В. Лившиц

**51537. Способ получения эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот.** Lorenz Walter, Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäure- bzw. Phosphorsäureestern. [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1058050, 12.11.59.—Эфиры общей ф-лы  $\text{RSOP}(\text{X})(\text{OR}')(\text{OR}'')$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}'$  = алкил,  $\text{R}''$  = алкил или арил,  $\text{X}$  = O или S) получают р-цией сульфилхлоридов с ди- или триалкилфосфитами или диалкилтиофосфитами. К 34 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOCl}$  в 150 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  прибавляют 55 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSH}$  при 25–30°, р-ритель отгоняют, масло перемешивают с 160 мл воды, нейтрализуют  $\text{NaHCO}_3$  и экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ . После обычной обработки выделяют  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (I), выход 91%, т. кип. 45°/0,01 мм. Аналогично получают 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SOP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (II), выход 71,4%, т. кип. 94°/0,01 мм. К 36 г 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SOCl}$  (III) в 50 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  прибавляют 46 г  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}$  в 150 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 15–25°, р-ритель отгоняют, масло перемешивают 0,5 часа с водой, нейтрализуют р-ром  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и обычным образом выделяют 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SOP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  (IV), выход 65%, т. кип. 85–86°/0,01 мм. Аналогично синтезируют 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SOP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (V), выход 45,8%, т. кип. 91–92°/0,01 мм, и 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SOP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (VI), выход 49%, т. кип. 36°/0,01 мм. К 48,5 г III в 200 мл петр. эфира добавляют 42 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PONH}$  при 20–25° и как описано выше выделяют V, выход 56,5%. Из остатка в перегонной колбе выделяют 4,4'-дихлордифенилдисульфоксид, т. пл. 141° (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). I полностью уничтожает листовую тлю (ЛТ) и паутинного клеща (ПК) в конц-ии 0,1%, а II, IV и V в конц-ии 0,01%; VI уничтожает ЛТ в конц-ии 0,01%, а ПК в конц-ии 0,1%. I, II, IV и V уничтожают гусениц в конц-ии 0,1%. Все препараты обладают системным действием.

А. Грапов

**51538. Метод получения эфиров тиофосфорной кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäureestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1059446, 26.11.59.—Эфиры общей ф-лы  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{SP}(\text{Y})(\text{OR})_2$  (I) ( $\text{R}$  = алкил и  $\text{Y}$  = O или S) получают р-цией  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{Cl}$  (II) с  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{Y})\text{SH}$  в присутствии оснований или с солями этих к-т. К 51 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SNH}_4$  в 300 мл  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  прибавляют 41 г II при 50°. Реакционную смесь перемешивают 1 час при 50°, охлаждают и обрабатывают 100 мл воды. Выпавшее масло экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ , экстракт промывают водой, сушат и выделяют I ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Y} = \text{S}$ ) (Ia), выход 98%, т. кип. 127°/0,01 мм. Аналогично получают I (указаны  $\text{R}$ ,  $\text{Y}$ : выход в %, т. кип. в °C/мм):  $\text{CH}_3$ , S (Ib), 89, 117/0,01;  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ , S (Iv), 94, 125/0,01;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , O (Iv), 87, 115/0,01;  $\text{CH}_3$ , O (Id), 75, 123/0,01. Токсичность Ia–д для крыс  $\text{LD}_{50}$  пер ос равна соответственно 5, 100, 250, 5 и 50 мг/кг. Ia, Ib и Id вызывают 100%-ную смертность листовой тли в конц-ии 0,01%, а Iv и Ig в конц-ии 0,1%. Ia и Ig уничтожают паутинного клеща в конц-ии 0,01%, а Ib, Iv и Ig в конц-ии 0,1%. Ia и Ib активны в борьбе с гусеницами. Ia, Ib, Ig и Id обладают сильным системным действием.

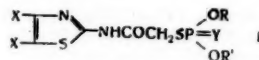
А. Грапов

**51539. Новые основные эфиры тиолфосфорной кислоты и пестицидные препараты на их основе.** Calderbank Alan, Ghosh Ranajit. New basic ester of

phosphorothioic acid and pesticidal compositions containing it. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 832990, 21.04.60.—О,О-диэтил-S-диметиламинопропилтиолфосфаты общей ф-лы  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SC}(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{R}'')\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , где  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  = H или  $\text{CH}_3$ , получают р-цией  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Y}$  с  $\text{HOCCR}'\text{CRR}'\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в присутствии оснований или его солями или р-цией  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POSZ}$  с  $\text{YC}(\text{R})(\text{R}')\text{C}(\text{R})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , где Z — металл, Y — галогид. Смесь 2,2 ч.  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , 0,5 ч. Na и 25 ч.  $\text{C}_6\text{H}_6$  кипятят, избыток Na удаляют фильтратом. К фильтрату прибавляют 4,5 ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCl}$  (I), смесь кипятят 4 часа, выдерживают 18 час. при 18–23°, промывают водой и выделяют  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , т. кип. 102–106°/0,25 мм; пикрат (ПК), т. пл. 112–113°. 2,3 г Na растворяют в 13 ч.  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и 130 ч.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  при кипячении смеси, затем добавляют 18,85 ч. I при 20–25°. Реакционную смесь кипятят 2 часа, промывают водой и получают  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (II), т. кип. 101–108°/0,25 мм; ПК, т. пл. 112–113°. 13,5 ч.  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и 21 ч.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POSNa}$  в 100 ч. спирта перемешивают 18 час. при 18–23° и выделяют II, т. кип. 85–89°/0,12 мм; ПК, т. пл. 112–113°. Полученные эфиры применяют в качестве инсектицидов и акарицидов в виде солей с щавелевой, фосфорной, пикриновой и HCl-к-тами и п-толуолсульфокислотой.

А. Грапов

**51540. Способ получения эфиров тионотиофосфорных кислот.** Turpack Hans-Joachim, Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Thionothiophosphorsäureestern. [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1056132, 15.10.59.—Эфиры общей ф-лы (I) (один из X и X' = алкил, другой H, или X и X' образуют аннелированное бензольное кольцо, R и R' =  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -алкил, Y = O или S) получают р-цией N-замещ. хлорацетамидов с солями тио- и дитиофосфор-



ных к-т в ацетоне, спирте или  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ . К 50 г 2-хлорацетамидо-4-метилтиазола (т. пл. 128°) в 100 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$  при 40° прибавляют 42 г  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SNH}_4$  в 60 мл  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ . Смесь выдерживают 1 час при 40°, обрабатывают 400 мл воды при 20° и экстрагируют  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Экстракт промывают водой и выделяют 36 г 2-[β-(диметокситиофосфонмеркапто)-ацетиламино]-4-метилтиазола (Ia), т. пл. 75° (из петр. эф.), токсичность для крыс  $\text{LD}_{50}$  пер ос 250 мг/кг. Аналогично синтезируют (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C, токсичность для крыс  $\text{LD}_{50}$  пер ос мг/кг): 2-[β-(диэтоксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-4-метилтиазол (Ib), 53, 101, 50; 2-[β-(диизопроксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-4-метилтиазол, 71, 77–78 (из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эф.), 250; 2-[β-(диэтоксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-4-метилтиазол, 90, 114 (из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -петр. эф.), —; 2-[β-(диметоксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-6-этоксibenзтиазол, 38,5, 115 (из водн. ацетона), 250; 2-[β-(диэтоксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-6-этоксibenзтиазол (Iv), 63, 120 (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 40; 2-[β-(диизопроксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-6-этоксibenзтиазол (Iv), 70, 146 (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 250; 2-[β-(диэтоксифосфонмеркапто)-ацетиламино]-6-этоксibenзтиазол, 89, 113 (из  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 100. Ia и Ib в конц-ии 0,001% вызывают 100%-ную смертность листовой тли при контактном действии, в конц-ии 0,1% при системном действии, а также уничтожают паутинного клеща в конц-ии 0,1%; Iv и Ig уничтожают клеща в конц-ии соответственно 0,01 и 0,001%. Iv уничтожает гусениц в конц-ии 0,1%.

А. Грапов

**51541. Способ получения тетраалкилтриптопрофосфатов.** Мельников Н. Н., Швецова-Шилова К. Д., Коган М. Я., Михайлюта Е. В. Авт. св. СССР 125558, 15.01.60.—Для получения тетра-

нитритинопирофосфатов тетраалкокситиофосфондисульфиды восстанавливают трифенилфосфитом в органич. р-рителе или без него. К 7,85 г тетраметоксифосфондисульфида в 25 мл  $C_6H_6$  при перемешивании прибавляют 7,75 г трифенилфосфита. Смесь, т-ру которой поднимают на 10–15°, нагревают 2 часа.  $C_6H_6$  отгоняют, получают тетраметилтрифенолфосфат, выход 78%, т. пл. 33–34°. Аналогично получают тетраэтилтрифенолфосфат, выход 69%, т. пл. 41°, и тетраизопропилтрифенолфосфат, т. кип. 107–108°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,5120,  $d_4^{20}$  1,1081.

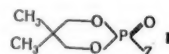
**51542. Фосфорорганические инсектициды.** Мацуи Хэй хатиро, Нисидзава Йосихико. [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3899, 18.04.60.—Инсектицидные препараты содержат в качестве активного начала в-ва общей ф-лы  $(RO)_2P(S)OC(C_6H_5)=CHCOOR'$  (R, R' — низшие алкилы), эмульгатор, р-ритель, порошкообразный носитель, а также другие пестициды или их смеси. Примеры: 1) концентрат эмульсии содержит 50 г О,О-диметил-О-(1-фенил-2-карботоксивинил)-тиофосфата (I), 30 г эмульгатора сорбол 200 и 20 г кислоты. Эмульсия, полученная при разбавлении 1 г концентрата 1000 ч. воды, уничтожает полностью тлю, паразитирующую на редьке, а при разбавлении 1:500 препарат уничтожает личинки рисового топилика, 2) р-р 2 г I в смеси 20 г ароматич. р-рителя везикул АР-50 и 78 г нефтяного р-рителя деобейса в дозе 75 мл/м<sup>2</sup> уничтожает все личинки мух в обработанных инсектицидом местах после их появления из яиц.

**51543. Способ получения О,О-диалкил-О-дихлорвинилтиофосфатов.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von O,O-Dialkylthionophosphorsäure-Dichlorvinylestern. [Farbenfabriken Bayer. A.-G.]. Пат. ФРГ 1058046, 12.11.59.—Эфиры общей ф-лы  $(RO)_2P(S)OCH=CCl_2$  (I), где R — алкил, получают р-цией  $(RO)_2PSR'$  (R' — алкил) с  $CCl_2CHO$  (II). К 18 г  $(C_2H_5O)_2PS-C_2H_5$  в 20 мл  $C_6H_6$  прибавляют 15 г II при 40° в токе  $N_2$ . Т-ра реакционной смеси повышается при этом до 65°. После перемешивания в течение 1 часа при 70° получают 18 г I (R =  $C_2H_5$ ) (Ia), т. кип. 87–88°/1 мм. К 32 г  $C_2H_5SH$  и 42 г  $C_2H_5N_3$  в 400 мл  $C_6H_6$  прибавляют 80 г  $(C_2H_5O)_2P(Cl)_2$  в 100 мл  $C_6H_6$  в токе  $N_2$ , выдерживают 1 час при 80° и затем вносят 75 г II при 70°. После выдержки в течение 1 часа при 80°, промывания смесью 500 мл ледяной воды и 20 мл 20%-ной HCl (к-ты) и высушивания  $Na_2SO_4$ , получают 97 г Ia. Аналогично синтезируют I (R =  $C_4H_9$ ), т. кип. 85–87°/1 мм, I (R =  $iso-C_4H_9$ ), т. кип. 86–87°/1 мм, и I (R =  $CH_3$ ), т. кип. 70–71°/1 мм. Ia в конц-ии 0,001% вызывает 75%-ную гибель взрослых особей мух и 100%-ную гибель личинок мух; в конц-ии 0,01% Ia уничтожает паутиного клеща и листовую тлю. Токсичность Ia для крыс LD<sub>50</sub> пер ос 25–30 мг/кг.

**51544. О-арил-О-метиламидотиофосфаты.** Tolkmith Henry, Britton Edgar C. O-aryl O-methyl phosphoramidothioates. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2908706, 13.10.59.—Вещества с общей ф-лой 4-NO<sub>2</sub>-2,3-X<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(S)(OCH<sub>3</sub>)NHR (I) (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, один из X = Cl, другой H) образуются при взаимодействии О-арил-О-метилхлортиофосфата с NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> при т-ре от –10 до +30° в р-рителе (ацетон, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>OH, амин). К дисперсии 58 г О-(2-хлор-4-нитрофенил)-О-метилхлортиофосфата в 100 мл ацетона прибавляют NH<sub>4</sub>OH до рН 6,5–7,0 при 3–12° (56 мл NH<sub>4</sub>OH), отгоняют ацетон, отфильтровывают и получают 2-Cl-4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(S)(OCH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> (Ia), т. пл. 41–43° (из сп.-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). К 27,1 г 3-Cl-4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(Cl)(S)NHCH<sub>3</sub> в 100 мл CH<sub>3</sub>OH прибавляют р-р CH<sub>3</sub>ONa (из 2,07 г Na и 60 мл CH<sub>3</sub>OH) при 2–6°, оставляют на 16 час. при 20°, разбавляют C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, отфильтровывают NaCl, отгоняют р-ритель, прибавляют горячий C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, отфильтровывают, упаривают р-ритель и выделяют 3-Cl-4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OP(S)(NHCH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub>,  $n_D^{20}$  1,5709.

Аналогично получают I (даются X, R): 2-Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 3-Cl, H; 2-Cl, CH<sub>3</sub>; 3-Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. I являются эффективными паразитидами. Ia в конц-ии 0,01% вызывает 100%-ную гибель двукрытого паутиного клеща и горюхой тли.

**51545. Производные циклического фосфита 2,2-диметилпропандиола-1,3.** Coover Harry W., Jr, McConnell Richard L. Derivatives of 2,2-dimethyl-1,3-propanediol cyclic hydrogen phosphite. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2899455, 11.08.59.—Получены в-ва общей ф-лы (I), где Z =  $(CH_2)_nC(O)CH_3$ ,  $(CH_2)_nC(O)NR$ ,  $(CH_2)_nCOOR$ ,  $(CH_2)_nC(N)$  и  $CH(OH)R'$  (R = низший алкил, R' = трихлорметил, хлорфенил, нитрофенил, низший алкил, n = целое число 1–4). I получают р-цией циклич. фосфита 2,2-диметилпропандиола-1,3 (II) с на-



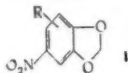
сыщ. или ненасыщ. альдегидами, α,β-ненасыщ. эфирами, амидами, нитрилами и кетонами 15 ч. II и 14,7 г  $CCl_2CHO$  смешивают при охлаждении льдом, т-ра смеси поднимается до 20° и образуется I (Z =  $CHONHCl_2$ ) (Ia), т. пл. 209–210° (из сп.). К 29,8 г Ia в 200 мл абс. спирта прибавляют 5,6 г KOH в 100 мл абс. спирта при ~35°, кипятят 3 часа, фильтруют и получают I (Z =  $OCH=CCl_2$ ) (Ib). К 15 г II и 14,1 г 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO прибавляют несколько капель  $(C_2H_5)_3N$ , нагревают 1 час при 100°, выдерживают при 25°/1–2 мм и получают I (Z =  $CHONC_6H_4Cl$ ). К 5,3 г  $CH_2=CHCN$  и 15,0 г II прибавляют несколько капель конц. спир. р-ра NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, происходит экзотермич. р-ция и образуется I (Z =  $CH_2CH_2CN$ ) в виде масла, которое очищают перегонкой. Аналогично получают другие I. В-во Ia в конц-ии 0,1 и 0,01% вызывает соответственно 100- и 50%-ную гибель личинок комаров. Ib в конц-ии 0,01 и 1% вызывает соответственно 100%-ную смертность комаров и мух, а в конц-ии 0,1% уничтожает 75% мух.

**51546. Способ получения эфиров фенилтиофосфорной кислоты.** Schrader Gerhard. Verfahren zur Herstellung von Phenylthionophosphorsäureestern. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1058055, 26.11.59.—Эфиры общей ф-лы  $(RO)_2C_6H_5P(S)SYCOOR'$  (I) получают взаимодействием  $(RO)_2C_6H_5P(S)Z$  и  $HSYCOOR'$ , где R и R' — алкил, Y — алкилен, Z — галоген. 80 г  $HSCH_2COOC_2H_5$  в 100 мл  $C_6H_6$  прибавляют к 46 г  $C_2H_5ONa$  в 250 мл спирта, перемешивают 20 мин, и за 1 час добавляют 147 г  $(C_2H_5O)_2C_6H_5P(S)Cl$ . После 2 час. выдержки при 50° смесь охлаждают, промывают водой, сушат, отгоняют р-ритель при 50°/1 мм и получают 157 г  $(C_2H_5O)_2C_6H_5P(S)SCH_2COOC_2H_5$ . Аналогично получают  $(C_2H_5O)_2C_6H_5P(S)CH(CH_3)COOC_2H_5$  (Ia), выход 79%, т. кип. 118°/0,01 мм, и  $(CH_3O)_2C_6H_5P(S)SCH_2COOC_2H_5$  (Ib). I являются эффективными инсектицидами, некоторые из них обладают системным действием. Токсичность Ia для крыс LD<sub>50</sub> пер ос 500 мг/кг. Скармливание крысам Ib в дозе 1000 мг/кг не отражается на их поведении.

**51547. Пестицидный препарат.** Adolphi Heinrich, Blum Dieter, Duffner Paul, Hertel Otto, Pasedach Heinrich, Stummeyer Herbert. Schädlingsbekämpfungsmittel. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1058306, 5.11.59.—Соединения общей ф-лы (I), где R = H, алкил, алкенил, карбонил, карбоксил, карбадоксил, являются синергистами для пиретринов и их аналогов. В опытах с амбарным долгоносиком получены следующие результаты (перечисляются в-ва, их конц-ии в мг/дм<sup>3</sup> и смертность долгоносика в %): пиретрин (II), 0,78, 0; II, 0,78 + + пиперонилбутоксид (III), 7,8, 100; II, 0,78, +1-н-пропил-3,4-метилendioкси-6-нитробензол (Ia), 7,8, 99. Аналогичные данные получены с комнатной мухой



Н<sub>2</sub>, 3-Cl-тиазолины, 100%-ная и голландская 22-д-г-р, М-ethyl-1,3-п Kodak в-ва об-С(O)NR<sub>2</sub>, ший ал-ид, низ-р-цией II) с на-



0,0005, + III, 0,0025, 60; IV, 0,00025, + Ia, 0,00125, 22,5; IV, 0,0005, + Ia, 0,0025, 75; IV, 0,00025, + пропионил-1,2-диоксиметил-4-пропильбензол (16), 0,00125, 15; IV, 0,0005, + 16, 0,0025, 57.

И. Мильштейн  
51548. Акарициды. Wegler Richard, Unter-  
stenhöfer Günter. Milbenbekämpfungsmittel. [Far-  
benfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1059706, 26.11.59.—  
N-тионил-N'-арилгидразины ф-лы RHNH=S=O (I)  
(R = арил) применяют в качестве акарицидов. Водн.  
эмульсии I (R = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), I (R = 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и I (R =  
= 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) уничтожают особей подвижных стадий и  
личинки устойчивых штаммов *Tetranychus telarius* из  
*Phaseolus vulgaris* в конц-ии 0,05%. I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и I  
(2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) достигают тех же результатов в конц-ии  
0,02%. Менее активны I, где R = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CH<sub>3</sub>-4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,  
2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-5-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, бензилазол-2 и  
бензилдиазолил-2.

А. Гранов  
51549. 2-нитро-3,4,6-трихлорфенилбензоаты. Sims  
Jacqueline G., Moyle Clarence L. 2-nitro-3,4,6-  
trichlorophenyl benzoates. [The Dow Chemical Co.]. Пат.  
США 2905706, 22.09.59.—Эфиры общей ф-лы 2-NO<sub>2</sub>-3,4,6-  
Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>HOC(O)R (I) (R = арил) получают р-цией щел.  
соли 2-нитро-3,4,6-трихлорфенола (II) с замещ. или  
незамещ. бензоилгалогенидом в присутствии катали-  
затора или без него при 0—100°. Р-р 22,5 г КОН в  
100 мл воды прибавляют порциями за 20 мин. к р-ру  
50 г II в 50 мл воды при 24—48°. К полученному р-ру  
при перемешивании прибавляют за 14 мин. 29 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-  
COCl при 24—43°, перемешивание продолжают еще  
1 час и из смеси выделяют фильтрованием I (R =  
= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), т. пл. 126,7—127,4° (из изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН). Анало-  
гично получают следующие I (приведены R, т. пл.  
в °C): 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 110,4; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 103,8—105,0; 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  
(Ia), 123,8—125,0; 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 142,5—143,3; 2-CH<sub>3</sub>-  
OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 115,0—115,8; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 165,0—165,5; 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
147,5—147,9. I применяют в качестве гербицидов и па-  
разитицидов в виде дустов, эмульсий «масло в воде»  
и водн. дисперсий. Так, 0,12%-ный водн. р-р Ia за-  
щищает от совки *Prodenia eridania* и двупятнистого  
клеща.

В. Ливиниц  
51550. Препарат для уничтожения нематод. Wer-  
ges Horst, Piroch Ernst-Albrecht. Mittel zur  
Bekämpfung von Nematoden. [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ  
1062980, 28.01.60.—Соединения общей ф-лы [NH(R)-  
C(S)S]<sub>2</sub> (I) (R — алкил), образующиеся при окислении  
солей дитиокарбаминной к-ты FeCl<sub>2</sub> или Na-солью тет-  
ратиноновой к-ты, могут применяться для уничтожения  
нематод (НМ) (приведены R, форма применения. НМ,  
доза I, вызывающая 100%-ную смертность НМ): CH<sub>3</sub>,  
р-р в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *Ditylenchus dipsaci*, *Aphelenchoides ritze-  
mabosi*, 20 мг на 1 л земли; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, р-р в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *D. dip-  
saci*, *A. ritzemabosi*, 20 мг на 1 л земли; CH<sub>3</sub>, 20%-ный  
дуст, *Heterodera rostochiensis*, 150 г/м<sup>2</sup>. При испытании  
в этих же условиях тетраметилпиримидсульфид ока-  
зался мало эффективным, а Na-соль N-метилдитиокар-  
баминной к-ты в дозе 20 мг на 1 л земли уничтожала  
*D. dipsaci* и *A. ritzemabosi*.

И. Мильштейн  
51551. Фторсодержащие инсектициды. Мияхара  
Ясуюки. [Хакко кагаку когё кабусики кайся]. Японск.  
пат. 648, 30.01.60.—Инсектицидный препарат содержит  
комплексное соединение F с общей ф-лой: MF<sub>n</sub>·xAF  
(где M — Mn, Fe, Co, Zn, Mg или Cr; A — щел. металл  
или NH<sub>4</sub>; n = 2—3; x = 1—3). К препарату может быть  
добавлен защитный коллоид. Пример. К 100 л 3%-ного  
водн. р-ра NaF добавляют 20 л водн. р-ра смеси  
0,5 кг аравийской камеди и 3,6 кг MnCl<sub>2</sub>. Смесь под-  
огревают, тщательно перемешивают и выпавший оса-

док MnF<sub>2</sub>·NaF отфильтровывают. В конц-ии 0,5% водн.  
р-р полученной соли применяют как отпугивающее  
против *Fam. clytridae* Blanchard и *Epilachna punctata*  
Fabr.

В. Зломанов  
51552. Способ получения известково-серного отва-  
ра для борьбы с вредителями. Grossinsky Otto,  
Umbach Helmut. Verfahren zur Herstellung von  
Schwefelkalkbrühe für die Schädlingsbekämpfung. [Berg-  
werksverband G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1059708, 26.11.59.—  
При получении известково-серного отвара (ИСО) сусе-  
нцию 83 ч. извести с содержанием 67,5% CaO в 420 ч.  
воды обрабатывают 34 ч. H<sub>2</sub>S. К полученному р-ру до-  
бавляют 120 ч. тонкоизмельченной S и нагревают  
30 мин. при 80°, фильтруют и получают ИСО, содержа-  
щий 24,2 г CaS<sub>n</sub> в 100 мл р-ра. При этом 95,8% S и H<sub>2</sub>S  
превращаются в CaS<sub>n</sub>, 1,1% в CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3,1% остается  
без изменения.

А. Гранов  
51553. Получение этилен-бис-(дитиокарбамата)  
мышьяка. Хирацука Кидзо, Иноуэ Тикао, На-  
гаэ Сукэхару, Умэда Канэхиро. [Гоа ноюку  
кабусики кайся]. Японск. пат. 8566, 5.10.56.—К смеси  
81 г 74%-ного этилендиамина и 79 г CS<sub>2</sub> за 1 час при-  
бавляют при перемешивании и 25—35° 274 г 15%-ного  
водн. р-ра NaOH. Смесь перемешивают еще 1 час, про-  
пускают CO<sub>2</sub> до pH 8,4—8,6, разбавляют водой до объ-  
ема 500 мл, 1/10 полученного р-ра разбавляют 150 мл  
воды, прибавляют 13,6 г NaOCCl<sub>2</sub>, затем при энер-  
гичном перемешивании прибавляют р-р 10,3 г ClCH=CH<sub>2</sub> в 50 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и если необходимо 200—300 мл  
воды, перемешивают еще 1 час. Осадок собирают, про-  
мывают водой и сушат при 35—40°, получают 173 г

ClCH=CH<sub>2</sub>AsSCSNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCCSS, т. пл. 102—115°

(разл.). Аналогично получены следующие RAsSCSNH-

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCCSS [приведены R и т. пл. в °C (разл.)]: CH<sub>3</sub>,  
96—100; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 85—90; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 102—104; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 114—115;  
m-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 95—98; n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 101—103; n-O<sub>2</sub>NaC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 172—  
182; 2-Cl-4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 122—124; o-толил, 107—108; n-то-  
лил, 101—103; α-нафтил, 108—110; o-HOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 80—86.  
Указанные соединения являются бактерицидами, при-  
меняемыми в сельском хозяйстве.

Э. Т.  
51554. Фунгицидные и бактерицидные препараты.  
Agent anti-cryptogamique et bactéricide. [Produits Chi-  
miques Industriels et Agricoles (Procidia) (Soc. An.)].  
Франц. пат. 1214612, 11.04.60.—Новые высокоактивные  
фунгицидные и бактерицидные препараты получают  
конденсацией диметилдитиокарбамата Na (I) с мето-  
ксиэтилмеркуранатом (II). К 250 мл 69%-ного водн.  
р-ра II добавляют 400 мл воды, а затем медленно  
500 мл охлад. 16,5%-ного р-ра I, образуется продукт  
с содержанием 52,2% Hg и т. пл. 74—75°.

Л. С.  
51555. Фунгицидные препараты и методы приме-  
нения n-хлор-α-йодтолуола. Baker Robert G. Fun-  
gicidal compositions and methods employing parachloro-  
alpha-iodotoluene. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США  
2919223, 29.12.59.—Для уничтожения обитающих в поч-  
ве грибов пропитывают почву n-хлор-α-йодтолуолом  
(I) в конц-ии 6 мг на 1 кг почвы. I можно вносить  
в виде 1—50%-ного дуста, 80—99%-ного концентрата  
эмульсий, 40—85%-ного р-ра в нефтяных погонах, в  
виде водн. р-ров концентратов эмульсий с содержа-  
нием I ≥ 0,0001%. I в этой конц-ии уничтожает *Rhi-  
zoctonia solani* и *Fusarium solani phaseoli*.

К. Швецова-Шилова  
51556. 4-хлорбензилсульфонилфторид. Meikle  
Richard W. 4-chlorobenzylsulfonyl fluoride. [The Dow  
Chemical Co.]. Пат. США 2911439, 3.11.59.—В борьбе с  
обитающими в почве грибами и нематодами: *Fusarium  
oxysporum*, *Rhizoctonia solani* и др. активен 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-  
CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F (I), образующийся при взаимодействии 4-Cl-  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl (II) с фторидом щел. металла в присут-  
ствии р-рителя (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, вода и др.) при 20°

или т-ге кипения р-рителя, 18,6 г II, 9,65 г KF, 11 мл воды и 50 мл  $C_6H_5CH_3$  выдерживают при 139° 3 часа, охлаждают, разбавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат  $Na_2SO_4$ , отгоняют р-ритель, получают I, т. пл. 137—139°. I в конц.-ии 4 г на 1 кг почвы уничтожает *F. oxysporum lycopersici*.

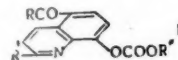
К. Швецова-Шиловская  
5J1557. 2-нитро-3,4,6-трихлорфенилалкилкарбонаты. Sims Jacqueline G., Moyle Clarence L. 2-nitro-3,4,6-trichlorophenylalkyl carbonates. [The Dow Chemical Company]. Пат. США 2917534, 15.12.59.—Соединения общей ф-лы  $2-NO_2-2,4,6-Cl_3C_6HOC(O)OR$  (I) (R — алкил) получают р-цией галоидкарбоната со щел. солью 2-нитро-3,4,6-трихлорфенола (II). 22,5 г КОН в 200 мл воды прибавляют при 24—35° за 30 мин. к 50 г II в 50 мл воды. К полученному р-ру прибавляют 100 г  $ClC(O)OC_2H_5$  за 1 час при 24—42°, перемешивание продолжают 30 мин., смесь промывают водой и фракционируют, получают 2-нитро-3,4,6-трихлорфенилэтилкарбонат (Ia), т. кип. 178—179°/0,6 мм, т. пл. 148,6—150,3°. Аналогично получают I (указаны R, т. пл. в °C):  $CH_3$ , 70,2—70,8;  $n-C_2H_5$ , 60,3—61,4;  $C_4H_9$ , 60,2—61,0;  $iso-C_3H_7$ , 66,6—68,2;  $C_5H_{11}$ , —. I применяют в качестве гербицидов, бактерицидов и фунгицидов. Так, I полностью задерживал прорастание спор *Aspergillus terreus*, *Erwinia carotovora* и *Staphylococcus aureus*.

В. Лившиц  
5J1558. Получение низших алкиловых эфиров-2-бензотиазолилкарбаминной кислоты. McGowan Terence D. Process for producing lower alcy esters of 2-benzothiazole carbamic acid. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2919278, 29.12.59.—Обладающие высокой фунгицидной активностью низшие алкиловые эфиры 2-бензотиазолилкарбаминной к-ты (I-к-та) получают р-цией 2-аминобензотиазола (II) с соответствующим хлоркарбонатом в воде, среде при pH 4—9 и 70—110°. Суспензию 150 г II в 1 л воды нагревают до кипения (92—95°) и прибавляют к ней за 1 час 131 г 79%-ного  $ClC(O)OCH_3$  и 400 г 2,72 н. NaOH (для поддержания pH 6,5—7,2). После окончания прибавления смесь перемешивают 10 мин., выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 2 л горячей воды, сушат в вакууме при 100° и получают 168 г метилового эфира I (III), т. пл. 224—227° (разл.). Аналогично из 150 г II и указанного ниже кол-ва соответствующего хлоркарбоната получают следующие эфиры I (приведены алкил, исходное кол-во хлоркарбоната в г, кол-во NaOH в г, pH, т-ра р-ции в °C): этил, 119, 62, 6,0—6,5, 80—90°; *н*-пропил, 180, 48, 4,0—5,5, 70—85; *н*-бутил, 143, 111, 7,0—9,0, 90—110; *н*-пропил, 134, 183, 6,5—7,5, 85—95. Из синтезированных эфиров наиболее эффективным фунгицидом является III.

В. Лившиц  
5J1559. Аддукты альдегидов и 2-амино-5-нитротиазола. Oroschnik William. Aldehyde adducts of 2-amino-5-nitrothiazole. [Ortho Pharmaceutical Corp.]. Пат. США 2915526, 1.12.59.—Аддукты альдегидов и 2-амино-5-нитротиазола (I) получены перемешиванием смеси I с избытком альдегида при 20—90°. Так, смесь 30 г I и 270 мл свежеперегнанного  $CH_3CHO$  перемешивают 3 часа при 20° и оставляют на 2 часа при 10°, после чего выделяют 24,5 г 2-[( $\alpha$ -оксипропил)-амино]-5-нитротиазола, т. пл. 110—115° (разл.). Аналогично получают 2-[( $\alpha$ -оксипропил)-амино]-5-нитротиазол, выход 80%, т. пл. 95—105° (разл.), и 2-[( $\beta$ -оксиметил)-амино]-5-нитротиазол, выход 88%, т. пл. 120—125° (разл.). Аддукты активны как фунгициды.

В. Лившиц  
5J1560. Способ получения новых эфиров 5-ацил-8-оксихинолинов. Hodel Ernst, Gysin Hans. Verfahren zur Herstellung neuer Ester von 5-Acyl-8-oxy-chinolin. [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 336069, 31.03.59.—Эфиры общей ф-лы I ( $R' = H$  или  $CH_3$ , R и  $R'' =$  углеводородный остаток, в котором металеновые группы могут быть замещены на O или S и который может содержать галогид или  $NO_2$ -группу) получают

р-цией соответствующих 5-ацил-8-оксихинолинов или их солей с эфирами галоидомравинной к-ты. К суспензии 45 ч. К-соли 5-ацетил-8-оксихинолина (II) в 120 ч. сухого  $C_6H_6$  прибавляют за 1 час 24 ч.  $ClCOOC_2H_5$ ,



кипятят 1—2 часа и фильтруют в горячем состоянии. Остаток на фильтре промывают 250 ч. теплого  $C_6H_6$ . Фильтрат упаривают наполовину, прибавляют 50 мл петр. эфира и выделяют этил-(5-ацетилхинолил-8)-карбонат, т. пл. 80—81° (из  $C_6H_6$ -петр. эф.). К суспензии 45 ч. II в 200 ч. сухого  $C_6H_6$  прибавляют при 20—25° в течение 1—1,5 часа 40 ч.  $ClCOOC_2H_5$ , перемешивают 5 час., нагревают до 70° и фильтруют. Остаток на фильтре промывают 50 мл теплого  $C_6H_6$  и из фильтрата выделяют 4-хлорфенил-(5-ацетилхинолил-8)-карбонат, т. пл. 104—108° (из петр. эф.- $C_6H_6$ ). Аналогично синтезируют I ( $R' = H$ ,  $R = CH_3$ ) (указаны  $R'$ , т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C):  $CH_3$ , 127—129;  $n-C_3H_7$ , 49—50;  $iso-C_3H_7$ , 81—82;  $iso-C_4H_9$ , 51—53; *н*-пропил, 57—59;  $n-C_5H_{11}$ , 193—196/0,13;  $n-C_6H_{13}$ , 196—199/0,1;  $CH_3$  ( $CH_2$ ) $_3$ CH ( $C_2H_5$ )CH, 185—187/0,005;  $n-C_{12}H_{25}$ , 47—49;  $CH_3 = CHCH_2$ , 185—186/0,12;  $C_6H_{11}$ , 85—86;  $C_6H_5$ , 93—95; 2- $ClC_6H_4$ , 63—65; 2,4- $Cl_2C_6H_3$ , 141—143; 3,4- $Cl_2C_6H_3$ , 122—123; 2- $CH_3C_6H_4$ , 105—106; 4- $CH_3C_6H_4$ , 93—94; 4-дизобутилфенил, 119—120;  $C_6H_5CH_2$ , 75—76. I обладают фунгицидным действием в борьбе с различными патогенными грибами, например, *Ctenomyces*. Они могут применяться против мучнистой росы яблонь и для протравливания семян для защиты от *Tilletia tritici* и *Fusarium culmorum*.

А. Гранов  
5J1561. Способ получения пестицидных препаратов, содержащих 2,4-динитро-*о*-крезола. Laubsch Carl-Otto. Verfahren zur Darstellung eines Schädlingbekämpfungsmittels auf der Basis von 2,4-Dinitro-*o*-kresol. [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 1061124, 17.12.59.—Для получения динитро-*о*-крезола (I) в тонкодисперсной форме технич. I размешивают при 90—95° с равным кол-вом воды с добавкой эмульгатора (Э), полученную эмульсию охлаждают холодной водой, содержащей Э, отделяют твердую фазу. К 1 ч. полученного тонкодисперсного плава, содержащего ~70% I, добавляют 0,4 ч. безводн.  $Na_2SO_4$  и получают препарат I, готовый к применению. 400 кг I и 400 кг 5%-ной лигнисульфокислоты (II) нагревают при перемешивании до 90°, добавляют 1000 кг 5%-ной II, оставляют на ~12 час. и отделяют осадок. К 100 кг полученного препарата прибавляют 40 кг безводн.  $Na_2SO_4$  при 40° и получают при охлаждении порошок, содержащий 50% I в тонкодисперсной форме. Полученный препарат может применяться как гербицид, инсектицид для зимнего опрыскивания, для борьбы со мхами, водорослями и лишайниками.

И. Мильштейн  
5J1562. 2,4-ди-*трет*-бутил-4,6-диметоксикиклогексадиен-2,5-он-1. Richard Herbert B. 2,4-ditertiary-butyl-4,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-one. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2908692, 13.10.59.—В качестве гербицида и паразитицида активен 2,4-ди-*трет*-бутил-4,6-диметоксикиклогексадиен-2,5-он-1 (I), получаемый р-цией 2,4-ди-*трет*-бутил-4,6-дихлорциклогексадиен-2,5-она-1 (II) с  $CH_3OH$  в присутствии едкой щелочи и обычно в среде инертного р-рителя при молярном соотношении II :  $CH_3OH$  : щелочь = 1 : 2 : 2 при 40—80°. Смесь, состоящую из 55 г II, 24 г NaOH и 480 г  $CH_3OH$ , нагревают при 60—70° 2,5 часа при кипении смеси,  $NaCl$  отфильтровывают, фильтрат разбавляют 750 мл воды, верхний слой отделяют, промывают водой и смесью  $CH_3OH$  + вода, перегоняют и получают I, т. кип. 100—103°/1 мм, т. пл. 35—38°. II (т. пл. 78°) получают прямым хлорированием 2,4-ди-*трет*-бутил-фенола при

4—60°.  
растания  
5J1563  
amides.  
20.10.59  
тивны  
ствием  
дирим  
ны (II)  
левво  
ClCH<sub>2</sub>Cl  
Т-ру в  
—5°. П  
и упар  
тоне,  
хлорац  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH  
и V. К  
также  
дов кол  
лианто  
5J156  
сульфо  
Milt o  
regulat  
17.11.59  
аромат  
суспенз  
анафет  
улучши  
ны спл  
вий, I  
вий, I  
эфират  
сульфо  
β-суль  
250—2  
Смесь  
выдел  
Na-сол  
111,7 г  
ого а  
вобес  
побего  
робоч  
иной к  
5J15  
кислот  
4-alky  
Chem  
общей  
кит  
л-хло  
лами  
ют за  
зола  
вают  
дой,  
т. пл.  
(R =  
являя  
дами.  
5J15  
ной I  
3,4-di  
29134  
чести  
инсе  
флор  
с бел  
р-ре.  
78—8  
орга

нов или  
K су-  
(II) в  
COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

стоянии  
го C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

50 мл  
20—25°

8)-кар-  
бензиди-  
20—25°

Остаток  
з филь-

8)-кар-  
долгаче-  
ны R<sup>1</sup>.

н-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
ор-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
1; CH<sub>3</sub>-

47—49;  
93—95;

4, 122—  
изобу-

фунги-  
огенны-  
приме-

ротрав-  
Fusari-

репара-  
schat

Schäd-  
Dinitro-

12.59.—  
дисперс-

е рав-  
полу-

содер-  
женно-

I, до-  
парат I,

ой лиг-  
нелина-

авляют  
ценного

при 40°  
жающий

репарат  
ид для

е, водо-

ыштейн

огекса-

ertary-  
е Dow

ачестве  
бутил)

аемый  
аднен-

целочи  
лярном

4—60°. I в дозе 56 кг/га полностью задерживал прорастание семян и рост сеянцев *Avena fatua*. В. Лившиц 51563. Полиамиды. *Speziale Angelo J. Polyamides*. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2909566, 20.10.59.—В качестве гербицидов и дефолиантов активны полигазоидацетамиды, полученные взаимодействием ClCH<sub>2</sub>COSi (I) с полиамином [диэтилентриамин, дитриметилен-, дигексаметилен- и дипропилентриамин (II—V)]. К смеси 8 г I и 124 г 20%-ного NaOH медленно за 2 часа прибавляют р-р 11,7 г II в 150 мл ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, предварительно охлажденный до —10°. Т-ру в период прибавления поддерживают на уровне —5°. После окончания р-ции органич. слой отделяют и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в ацетоне, фильтруют и получают α-хлор-N,N'-бис-[2-(α-хлорацетамидо)-этил]-ацетамид, т. пл. 150° (из водн. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН). Аналогично получают хлорацетамиды III, IV и V. Бром- и йодацетамиды указанных полиаминов также эффективны в качестве предвсходовых гербицидов контактного действия и особенно в качестве дефолиантов. В. Лившиц 51564. Регуляторы роста растений, содержащие сульфозтиловые эфиры карбоновых кислот. *Kosmin Milton. Sulfoethyl carboxylic acid ester plant growth regulants*. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2913324, 17.11.59.—Рострегулирующие свойства полициклич. ароматич. к-т [α-нафтилуксусная (I), 1-аценафтенуксусная, 4-фенафтенуксусная, 3-индолуксусная, 3-тианафтенуксусная и β-нафтоуксусная к-та (II)] улучшены этерификацией этих к-т с водорастворимыми спиртами или их солями [β-спирты: β-сульфозтиловый, β-сульфопропиловый, β-(β'-сульфотоксен)-этиловый, β-(β'-сульфопропокси)-пропиловый] и высшими эфирами полиэтиленгликоля, содержащими конечные сульфозтиловые группировки. 111,2 г II и 74,0 г Na-соли β-сульфозтилового спирта (III) нагревали 2 часа при 250—255°, причем за это время выделилось 7 мл воды. Смесь промывали ацетоном, фильтровали, сушили и выделяли воскоподобный остаток, содержащий 74% Na-соли β-сульфозтилового эфира II. Аналогично из 111,7 г I и 74,0 г III получена Na-соль β-сульфозтилового эфира I, т. пл. 260° (размягч. при 125°). Эфиры особенно эффективны для подавления роста боковых побегов табака после стимулирования образования корбочек у хлопчатника, предохранения от прорастания клубней картофеля при хранении и т. д.

В. Лившиц 51565. 4-алкилфенольные эфиры 4-хлорбензойной кислоты. *Gordon David A., Corbett John M. 4-alkylphenyl esters of 4-chlorobenzoic acid*. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2914555, 24.11.59.—Соединения общей ф-лы 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl-4' (I) (R = C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub>-алкил) получают при взаимодействии хлорангидрида л-хлорбензойной к-ты (II) с соответствующими фенолами или фенолятами при 0—100°. 175 г II прибавляют за 45 мин. к смеси 164 г 4-(1,1-диметилпропил)-фенола и 48 г NaOH в 2 л воды при 20—35°, перемешивают 5 час. при 20°, отфильтровывают, промывают водой, сушат, получают I (R = 1,1-диметилпропил), т. пл. 73—74° (из CH<sub>3</sub>ОН). Аналогично получают I (R = 1,1-диметилбутил и 1,1,3,3-тетраметилбутил). I являются хорошими фунгицидами, бактерицидами и инсектицидами. К. Швецова-Шилова

51566. Дифенилметилэфиры 3,4-хлорбензойной кислоты. *Gordon David A. Diphenylmethyl 3,4-dichlorobenzoate*. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2913484, 17.11.59.—Указанный эфир (I), активный в качестве фунгицида (для защиты зеленых растений), инсектицида и гербицида (для борьбы с подводной флорой), получают р-цией 3,4-дихлорбензилхлорида с бензидролом в присутствии C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N в бензольном р-ре. I представляет собой кристаллич. в-во с т. пл. 78—80° (из петр. эф.), растворимое в большинстве органич. р-рителей (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, петр. эфир), и мало раство-

римое в воде. 0,01%-ная водн. дисперсия I через 3 недели после обработки полностью уничтожила *Sabomba caroliniana*. В. Лившиц

51567. 2,7-диметиллоктадин-3,5-диол-2,7-бис-(п-хлорбензоат). *Gordon David A. (2,7-dimethyl-3,5-octadiyne-2,7-diol bis(p-chlorobenzoate))*. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2913485, 17.11.59.—Указанный диэфир, полученный взаимодействием n-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl с 2,7-диметиллоктадин-3,5-дионом-2,7 в пиридине имеет т. пл. 139—140,5°, растворим в эфире, перхлорэтилене и других органич. р-рителях. В конц-ии 4,7 г/л диэфир полностью защищал томаты от пятнистости листьев. В. Лившиц

51568. Гербицидный препарат. *Lehureau Jean. Composition herbicide*. [Progil]. Франц. пат. 1215716, 20.04.60.—Новые гербицидные препараты представляют собой смеси гербицидов быстрого действия и гербицидов, обладающих длительным остаточным действием. Примеры: 1) смешивают 8 г пентахлорфенолята Na (I) и 2 кг n-хлорфенилдиметилмочевины (II). Полученную смесь растворяют в воде до получения 5%-ного р-ра и р-ром опрыскивают посевы из расчета 40 кг/га. Полное уничтожение сорняков достигается за неделю и отрастания сорняков не наблюдается в течение следующих 4 месяцев. При использовании тех же доз I и II в отдельности получены менее удовлетворительные результаты; 2) смешивают 8,5 кг I и 1,5 кг симазина (III) и посевы опрыскивают 5%-ным р-ром смеси из расчета 20 кг/га; 3) смешивают 8 кг CCl<sub>3</sub>COONa (IV) и 2 кг II. Гербицидная активность данной смеси аналогична смеси в первом примере; 4) смешивают 45 кг I, 45 кг IV, 5 кг II и 5 кг III и применяют в посевах при дозе 20—45 кг/га. Данная смесь обладала наиболее сильным гербицидным действием.

А. Верещагин 51569. β,β'-Диацетанвиниловый тиозфир. *Frazza Everett J., Rapoport Lorence. β,β'-dicyanovinyl thioether*. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2916511, 8.12.59.—β,β'-Диацетанвиниловый тиозфир (I) получают, прибавляя к р-ру 48 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O в 280 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН 35 г ClCH=CHCN за 20 мин. при 25—29°. Смесь оставляют на ~12 час., фильтруют, фильтрат концентрируют и разбавляют 900 г воды, осадок отделяют и получают 15 г I, т. пл. 142,4—143,2° (из этилацетата, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). I эффективен в качестве гербицида. Так, напр., семена редиса, обработанные 0,01%-ной водн. дисперсией I, показали низкую всхожесть. I применяется также для получения сополимеров. В. Лившиц

51570. Диаллилтиолкарбаматы и их применение в качестве гербицидов. *Tilles Harry, Antognini Joe. Diallylthiolcarbamates and their use as herbicides*. [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2916369, 8.12.59.—Алкил-N,N'-диаллилтиолкарбаматы (I) получают взаимодействием диаллиламина (II) и алкилхлортиолкарбоната. К р-ру 33,4 г II в 200 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 5° прибавляют за 24 мин. р-р 20 г ClC(O)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в 30 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 5—13°. Смесь фильтруют, фильтрат концентрируют и перегоняют, получают 24,8 г этил-N,N'-диаллилтиолкарбамата, т. пл. 133—136,5°/30 мм. Аналогично получают следующие I (указаны алкил. выход в %, т. кип. в °C/мм): C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 76,5, 132,0—132,2/15; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 84,4, 136,5—138,0/10. В дозе 408,8 кг/га I тормозит рост овсяга, огурцов и частично тормозит рост редиса. При дозе I 11,2—44,8 кг/га рожь не прорастает, прорастание гороха и огурцов частично замедляется; кукуруза слабо чувствительна к действию I, а редис нечувствителен. В. Лившиц

51571. Изобутил-N,N'-диэтилтиолкарбат и его использование в качестве гербицида. *Tilles Harry, Antognini Joe. Isobutyl-N,N'-diethylthiolcarbamate and use as herbicide*. [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2913328, 17.11.59.—Изобутил-N,N'-диэтилтиолкарбат (I) получают взаимодействием Na-соли 2-метил-1-пропантиола (II) с (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCOCI (III). Металлич. Na



диспергирует в ксилоле в присутствии олеиновой к-ты как стабилизирующего агента до получения частиц diam. 5–200  $\mu$ . Дисперсия, содержащая 3,45 г Na, переносится в реактор, который предварительно продувают аргоном. К дисперсии Na постепенно (за 30 мин.) прибавляют р-р 16,9 г II в 86 г ксилола при 25–36°. Суспензию Na-соли II нагревают до кипения, нагрев прекращают, прибавляют 20,3 г III за 17 мин., смесь кипятят еще 3 часа, охлаждают, NaCl отфильтровывают, р-ритель отгоняют в вакууме и получают 70,3% I, т. кип. 122–125°/19 мм,  $n_D^{20}$  1,4748. I применяют в качестве предвсходного гербицида в дозе 0,56–22,4 кг/га. Так, при испытании I в теплице в дозе 2,8 и 11,2 кг/га рост овсяного сорняка тормозился, рост гороха тормозился незначительно, а кукуруза, ломкая фасоль и тыква были вполне устойчивы. В. Лившиц

**51572. Амил-N,N-диэтилтиолкарбамат как гербицид.** Tilles Harry, Lindquist August B. Amyl-N,N-diethylthiocarbamate and use as herbicide. [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2913325, 17.11.59.—При получении активного в качестве предвсходного гербицида *n*-амил-N,N-диэтилтиолкарбамата (I) к 5,8 г NaOH в реакторе, продуваемом азотом, прибавляют 172 г толуола и по каплям при  $\sim 20^\circ$  36,6 г  $(C_2H_5)_2NC(O)Cl$ , смесь кипятят 5 час., охлаждают, добавляют 100 г воды, толуольный слой промывают 2%-ным р-ром NaOH, водой, сушат над  $MgSO_4$  и получают 72,5% I,  $n_D^{20}$  1,4783. I в дозе 1,12–11,2 кг/га через 16 дней после обработки уничтожал рост, овсюг и крапиву.

В. Лившиц  
**51573. Препарат для избирательного уничтожения сорняков.** Kaupr Josef, Hambach Erich, Welte Ernst. Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1059710, 26.11.59.—В качестве избирательных гербицидов активны хлоралиды ф-лы  $RCHSO-$

$OSN(CCl_3)O$  (I), где R = H,  $C_1-C_3$ -алкил, галоалкил или арил. Внесение в почву I (R = H) при дозе 1–3 г/м<sup>2</sup> в виде 15%-ного талькового дуста полностью уничтожает *Avena sativa*, *Hordeum sativum* и *Triticum vulgare* через 28 дней и не повреждает *Beta vulgaris* и *Vicia faba*. Обработка почвы I (R =  $C_2H_5$ ) (Ia), I (R =  $n-C_4H_9$ ) (Ib) и I (R =  $CCl_3$ ) (Iv) при дозе 2 г/м<sup>2</sup> в виде воды, суспензий полностью уничтожает *T. vulgare* и не вредит *B. vulgaris*, *V. faba* и *Daucus carota*. Ia уничтожает *H. sativum* при дозе 2 г/м<sup>2</sup>, Ib и Iv при дозе 4,5 г/м<sup>2</sup>.

А. Гранов  
**51574. Гербициды.** Ито Кадзую, Андо Ацуси. [Ходон какагу когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 350, 19.01.60.—Гербицидные препараты содержат неорганич. соли хлорноватой к-ты и ариалкилмочевины. Напр., смесь, содержащую (в г):  $NaClO_3$  20, N-(4-хлорфенил)-N',N'-диметилмочевину 0,8, N-(2-хлорфенил)-N',N'-диметилмочевину 0,5, глину 0,3 и поверхностноактивное в-во 0,2, разбавляют 1 л воды. На участке 3,31 м<sup>2</sup>, обработанном указанным р-ром, спустя неделю после его обработки, *Erigeron canadensis* и *Panicum sanguinale* полностью погибли и не появлялись в течение 2 месяцев. Действие одного  $NaClO_3$  было кратковременным.

В. Зломанов  
**51575. Гербициды.** Тагути Танадзо, Кимура Такэси. [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 2496, 15.04.59.—5%-ный водн. р-р монохлормочевины наиболее эффективен в борьбе с *Artemisia absinthium*, *Poligonum blumei*, *Erigeron annuus*. Препарат наряду с высокими гербицидными свойствами обладает инсектицидным действием, улучшает структуру почвы и является прекрасным удобрением. Во избежание гибели культурных растений, распыление р-ра монохлормочевины должно проводиться примерно за 2 недели до высева в почву семян культурных растений.

В. Зломанов

**51576. 1,3-тетрагидрооксазин как гербицид.** Eden J a m a l S. 1,3-tetrahydrooxazine as a herbicide. [Alkali Diamond Co.]. Пат. США 2914294, 3.11.59.—Тетрагидро-1,3-оксазин (I) и его моно- и полиалкиламиды, аналогично получают с этил первичного  $\gamma$ -алкананоламина (напр.,  $\gamma$ -аминопропанола (II)) с кетоном или, предпочтительнее, с альдегидом ( $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$  и др.) в среде р-рителя, не смешивающегося с водой. Смесь, содержащую 225 г II, 90 г параформальдегида и 400 мл  $C_6H_6$ , кипятят 4 часа с одновременной отгонкой 56 мл воды, бензол отгоняли и продукт перегоняли, получили I, выход 74%, т. кип. 65–75°/6–7 мм. I в дозе 250 мг на 1 сосуд полностью уничтожал растения кукурузы и томатов и вызывал увядание бобовых растений, а в концы соответственно 0,1–1 и 0,01–0,1% вызывал 50%-ное замедление прорастания спор *Alternaria oleacea*, *Monilinia fructicola*. В. Лившиц

**51577. Новые 3-ацетиламинотриазолы.** Hardy William B., Hosler John F. Novel 3-acetylaminotriazoles. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2914536,

24.11.59.—Соединения общей ф-лы  $NHCH=NN=C-NH-COR$  (R =  $C_1-C_4$ -замещ. алкил), применяемые в качестве гербицидов и фунгицидов, получают обработкой 3-амино-1,2,4-триазола (II) полихлор- или монометоксидилхлоридами в присутствии  $C_2H_5N$ . Получены следующие I (указаны R, т. пл. в °C):  $CCl_3$ , 263–294;  $CH_3OCH_2$ , 234–235 (из см.);  $CH_2ClCHCl_2$ , 220–226° (разл.). I более эффективно, чем II, тормозит прорастание семян редиса и спор *Sclerotinia fructigena* и *Stemphylium sarcinaeforme*.

В. Лившиц  
**51578. Пиперидинолактамид.** Hudson Robert L. Piperidinolactamide. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2920079, 5.01.60.—Смесь 4 г 3-( $\alpha$ -хлорфенил)-2-метилглицинамида, 40 г пиперидина и 10 мл спирта нагревают 16 час. при перемешивании при  $\sim 80^\circ$ , охлаждают до  $\sim 20^\circ$ , прибавляют избыток воды и выделяют 3-( $\alpha$ -хлорфенил)-2-метил-3-пиперидинолактамид, т. пл. 156–157° (из смеси петр. эф.-1,1,1-трихлорэтана), который применяют как фунгицид против антракноза бобовых в дозе 0,5 г/л, а также как избирательный гербицид и инсектицид.

Ф. Рышка  
**51579. Высшие ациклические тетраметилдиамидо-алкилфосфаты.** Godfrey Kenneth L. Higher acyclic tetramethylphosphorodiamidates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2912451, 10.11.59.—В качестве гербицидов активны в-ва общей ф-лы  $(RO)P(O)[N(CH_3)_2]_2$  (I) (R — высший алкил), полученные р-цией  $(CH_3)_2NH$  с алкилхлорфосфатами  $(ROPOCl_2)$  в р-ре  $SNCl_3CCl_2$  при 60°. Получены I (приведены R, т. кип. в °C/мм): гексил, 131–132/4,5; 2-этилгексил (Ia), 143–145/6–7; октил (Ib), 120/1; 6-метилгептил (Iv), 118–121/1,5; децил, 159–165/2; додецил, 157–190/3,5. В концы и, 0,2–0,5% Ia — в уничтожали травы, широколиственные сорняки и бобовые растения. I можно применять также в качестве нематодов, эмульгаторов, пластификаторов для смол и резины.

В. Лившиц  
См. также: Инсектициды: синтез 51K85, 51K204; произ-во 51L59, 51L121, 51L128, 51L155, 51L191, 51L192; токсич. остатки в овощах 51K67; защита пищевых продуктов 51N120. Бактерициды и фунгициды: синтез 51K67, 51L112, 51K120, 51K239; произ-во 51L101, 51L117; защита растений 51M13, 51M14; бумаги 51P484. Регуляторы роста: произ-во 51L71; содержание в растениях 5C731; действие 5C730, 5C732–5C734

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. С. Чельцов

**51580. Введение в фотографическую технику.** Kinoshita Lab. «Киндзюку буцури. Metal Phys.», 1960, 6, № 2, 74–77 (японск.)

51581  
тернал  
lnds»,  
(японск)  
черно-

51582  
графич  
цу даа  
Описан  
менени  
ного к

51583  
графич  
учи. ф  
исслед  
тропо

2) фи  
внезм  
4) ори

5) пре  
ствия  
алтру  
ребра  
заторм

51584  
графич  
Хи р  
Dyest

(японск)  
51585  
тов ч

фотог  
ваши  
прояв

и-амис  
свойст  
фич.

нави  
начин  
време

51586  
нок. I  
menty  
67—6

ны п  
чество  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

8 г, I  
Кодат  
харап

у. S  
нени

Три-  
фин  
на 1,

дост  
явлен  
ково,

дены  
твори

спир  
теля;

нил-  
фени

пира  
этого  
пока

лон  
вает  
9,6 г

доко  
акти

33 х

51581. Прогресс в области светочувствительных материалов. 1—3. Fujisawa S. «Сясин когэ, Photogr. Inds», 1960, 16, № 1, 73—76; № 2, 69—71; № 3, 77—80 (японск.).—Описание фотографич. свойств новейших черно-белых и цветных пленок. Г. Д.

51582. Светочувствительная эмульсия для фотографических пластинок. Окамото Такаси. «Йнсапу дааси, Japan Printer», 1960, 43, № 3, 2—7 (японск.).—Описано изготовление фотографич. эмульсии с применением поливинилового спирта в качестве защитного коллоида — заменителя желатины. В. Ч.

51583. Процессы старения и стабилизации фотографических слоев. Шеберстов В. И. «Успехи науч. фотографии», 7, 1960, 25—49.—Критический обзор исследований процессов старения и стабилизации фотографич. слоев. Обсуждаются: 1) типы старения; 2) физ.-хим. механизм старения; 3) эмульсионные и внеэмульсионные факторы, влияющие на старение; 4) органич. стабилизаторы фотографич. эмульсий; 5) представления о механизме стабилизирующего действия органич. соединений; 6) сопоставление антиувлажняющего действия, адсорбции на галогенидах серебра и растворимости галогенидов органич. стабилизаторов. Библ. 76 назв. К. Мархилевич

51584. Сенситизирующие красители для фотографических бумаг. Морига Хироюки, Фудзи Хирояси, Иосида Дзэнити. «Сэнрё то якухин, Dyestuffs and Chemicals», 1959, 4, № 11, 637—640 (японск.).—Обзор. Библ. 37 назв.

51585. К вопросу о консервации проявителей. Литовченко Г. Д., Шипицын С. А. «Успехи науч. фотографии», 7, 1960, 253—258.—При изучении консервации *п*-аминофенолового и метологидрохинонового проявителей установлено, что лучше консервируется *п*-аминофеноловый проявитель. Результаты испытания свойств проявителя при хранении приведены в графич. форме. При введении  $\text{SnCl}_2$  проявители восстанавливают и неэкспонированный галогенид серебра, а начинают работать нормально лишь спустя некоторое время. Консервация повышает сохранность, но одновременно увеличивает истощаемость проявителя. К. Мархилевич

51586. Современное проявление узких киноплёнок. Mutter E. Die zeitgemäße Kine- und Schmalfilmentwicklung. «Kino-Techn. (BRD)», 1960, 14, № 3, 67—69, 1 (нем.; рез. франц., англ., исп.).—Исследования проявителя неотенал, ультрафин и неофин и в качестве сравнительного проявитель D-76 d (метол 2 г,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  100 г, гидрохинон 6 г, бора 8 г, борная к-та 8 г, вода до 1 л) на пленках (16 мм) Феррания P3, Кодак Плюс-X 7231 и Кодак Три-X 7233. Приведены характеристики, кривые и линии  $\gamma$ ,  $t$ , а также значения  $\gamma$ ,  $S$  и  $D_0$ . Преимущество новых проявителей по сравнению с D-76 d состоит в повышении  $S$ . На пленках Три-X и Плюс-X  $S$  при проявителях неотенал и ультрафин повышается на 2,5—3° DIN; на пленке Феррания на 1,5° DIN, а при проявителе Неофин повышение  $S$  достигает 3° DIN. Для проявителя неотенал время проявления до  $\gamma$  0,70—0,75 на указанных пленках одинаково, что важно для машинного проявления. Приведены сведения о 1-фенил-3-пиазозолоне и его растворимости (в *p*-рах солей, едкой щелочи,  $\text{HCl}$  и в спиртах), а также о фенидогидрохиноновых проявителях. Получены производные фенидона: *п*-аминофенил-3-аминопиазозолон-5 и 1-фенил-3-метил-4-аминопиазозолон-5. Для проявителя D-76 d при pH 8,3 и этого же проявителя без гидрохинона сенситометрич. показатели получаются одинаковые, так что гидрохинон не участвует в проявлении, однако он увеличивает стабильность проявителя. При повышении pH до 9,6 гидрохинон начинает проявлять, а в случае фенидогидрохиноновых проявителей гидрохинон сильно активизирует фенидон при pH < 9,6. Приведены харак-

теристич. кривые для проявителя D-76 d при pH 8,3 только с фенидоном, только с гидрохиноном и при сочетании фенидона и гидрохинона. Кривые показывают высокую суперрадитивность при сочетании фенидона с гидрохиноном. К. Мархилевич

51587. Исследование местных эффектов проявления и их влияния на качество киноизображений. Букин Ю. И. «Успехи науч. фотографии», 7, 1960, 219—229.—Исследованы зернистость и искажения градиции, возникающие под влиянием местных эффектов проявления. Второй дефект исследован количественно измерением оптич. плотностей участков изображений при 10- и 5-кратном контрастировании. Исследования влияния состава проявителя на величину дефектов показало, что все исследованные проявители (метоловый, гидрохиноновый, щавелевожелезный и др.) дают одинаковые результаты, за исключением пирогаллолового проявителя, при котором изображение по мере повторения контрастирования ухудшается значительно быстрее, чем при других проявителях. На мелкозернистых изображениях увеличиваются в меньшей, а в случае мокроколлоидных слоев — в гораздо большей степени. Для уменьшения дефектов большое значение имеет перемешивание. При помощи спец. тест-объекта исследован дефект — полосы бромада; кол-во KBг в проявителе мало влияет на величину дефекта в случае проявителей амидолового и гидрохинонового с содой, но сильно влияет при гидрохиноновом проявителе с едкой щелочью. Показано, что полосы бромада возникают не за счет растворения галогенида серебра, а вследствие замедления проявления. К. Мархилевич

51588. Применение красящих веществ для специальных целей. 2. Химия красителей для цветной фотографии. Оно Хисатака. «Сэнрё то якухин, Dyestuffs and Chemicals», 1959, 4, № 12, 677—687 (японск.).—Обзор строения и свойств сенситизирующих красителей и в-в цветного проявления для трехслойных цветных фотографич. материалов. Библ. 11 назв. В. Ч.

51589. Исследование стабильности рабочих отбеливающих растворов, используемых в процессах НИКФИ. Кириллов Н. И., Войцеховская А. М., Кириллова Н. Е. «Успехи науч. фотографии», 7, 1960, 230—235.—Приведены эксперим. данные о сохранности отбеливающих *p*-ров  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , содержащих различные кол-ва  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Рассмотрены хим. *p*-ции, протекающие при хранении этих *p*-ров. Приведены данные о сохранности *p*-ров  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  с различными кол-вами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  при добавлении аммиака, соды или борной к-ты, показывающие улучшение сохранности при подщелачивании *p*-ров. Для устранения недостатка обработки, связанного с малой стабильностью отбеливающих *p*-ров, рекомендован нанос обычного или вязкого отбеливающего *p*-ра на обрабатываемый материал, а при обычном способе обработки — применение противоточного отбеливания. К. Мархилевич

51590. Скоростные процессы фотографирования. Kikuchi Shinichi. «Kagaku to kogé, Chem. and Chem. Ind.», 1960, 13, № 7, 658—662 (японск.).—Описаны способы быстрого получения фотографич. изображений: ксерография, электрофакс, фотоэлектрет, термофакс и др. Библ. 7 назв. В. Чельцов

51591. Научные публикации Фудзи-фотофильм. «Фудзи сясин фируму кэнкю хококу. Scientific Publications of the Fuji Photo Film Co., Ltd.», 1959, № 4, 139 pp. (японск.; рез. англ.).—Список статей журнала фирмы Фудзи-фотофильм включает названия оригинальных исследований, обзоров и рефератов. Оригинальные работы относятся к оптич. сенситизаторам и фотографич. эмульсиям, регенерации Ag из фиксажей, выпетанию изображений под действием оста-

точного тиосульфата, к сенситометрам и другим приборам. Обзор посвящен характеристике пластинок для спектрографич. анализа. Реферативная часть включает вопросы старения нитроцеллюлозной основы, морозостойчивости пленок, фотографияч. эмульсий, обработки пленок, проявителей, светофильтров и др.

К. Мархилевич

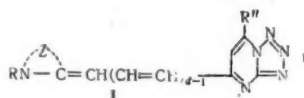
5Л592. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Зеликман В. Л., Левин С. М. М., «Искусство», 1960, 356 стр., илл., 17 р. 60 к.

5Л593. Изготовление некоробящихся фотографических пленок. Такэути Харуо, Яно Ясуеи. [Фудзи саяси фирму кабусики кайся]. Японск. пат. 5185, 20.06.59.—Фотографическую пленку пропускают над источником тепла эмульсионной стороной с такой скоростью, чтобы эмульсия не нагрелась сильно, или же вначале основу нагревают над источником тепла, а затем на обратную сторону наносят эмульсионный слой. Примеры. 1. Пленку из полиэтилентрифталата со скоростью 3 м/мин пропускают поверх вращающегося валика, нагретого до ~200°. Т-ра на соприкасающейся с валиком поверхности пленки 70–80°, а на противоположной поверхности пленки 40°. Затем обратную сторону основы покрывают эмульсией, сушат и получают плоскую пленку. 2. На одну из сторон триацетилцеллюлозной основы наносят слой фотографияч. эмульсии и сушат, в результате чего пленка коробится. Затем пленку обратной стороной со скоростью 10 м/мин пропускают над электрич. нагревателем с т-рой ~300° на расстоянии 1 см от поверхности нагревателя. Т-ра на эмульсионной стороне пленки 50°, а на обратной поверхности основы 80°. В результате обработки получают пленку с ровной поверхностью. М. К.

5Л594. Терполимеры N-акриламидоалкилбетанов. Shacklett Comer Drake. Terpolymers of n-acrylamidoalkyl betaines. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2846417, 5.08.58.—В качестве заменителей фотографияч. желатинны предложены сополимеры (СП) различных амидов акриловой к-ты ф-л  $\text{CH}_2 = (\text{R}^1)\text{CCONH}(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{Q})[(\text{CH}_2)_n\text{OH}]\text{CHO}^+\text{Q}^-$  (I),  $\text{CH}_2 = (\text{R}^1)\text{CCONHR}^2\text{N}^+(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{R}^5\text{COO}^-$  (II) и  $\text{CH}_2 = (\text{R}^1)\text{C}(\text{CON}(\text{R}^6)\text{R}^7)(\text{III})$ , где  $\text{R}^1, \text{R}^6$  и  $\text{R}^7 = \text{H}$ , алкил, фенил или циклогексил;  $\text{Q}$  и  $\text{Q}^- = \text{H}$  или алкил;  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  — алкил;  $\text{R}^2$  — насыщ. 2-валентный алифатич. остаток с числом атомов C от 2 до 6;  $\text{R}^5$  — тот же остаток, но с числом атомов C от 1 до 4;  $m = 0, 1, 2, 3$  или 4;  $n = 0$  или 1, а сумма  $m$  и  $n \geq 1$ . При получении СП кол-ва акриламидов находятся в пределах: I 5–60, II 5–60 и III 30–90 мол.%. Вместо I можно использовать их ацетаты, а вместо III — галогеналкилаты соответствующих бетанов. В этих случаях для получения СП продукт полимеризации подвергают омылению. Полимеризацию ведут при 40–70° в воде, смеси воды и смешивающихся с ней р-рителей при облучении активным светом или в присутствии обычных инициаторов полимеризации. Предлагаемые СП хорошо растворимы в воде и образуют с цел. р-рами борной к-ты прочные гели. Это свойство используют, напр., для ускорения студения фотографияч. слоев введением в подслои растворимых борнокислых солей, диффундирующих в нанесенный выше эмульсионный слой, содержащий СП. Пример. В 2 л воды, освобожденной от  $\text{O}_2$  протеканием  $\text{N}_2$ , вводят при 40° 120 ч. [(1,3-диокси-2,2-диметил)-пропил]-амида метакриловой к-ты, 91,2 г бетана 2-[(N,N-диметил-N-этилкарбоксо)-аминоэтил]-амида метакриловой к-ты, 80 ч. метакриламида и 0,2 ч. инициатора полимеризации и 20 час. пропускают  $\text{N}_2$ . Прибавляют 0,2 ч. инициатора и продолжают полимеризацию еще 20 час. Р-р подкисляют разб.  $\text{HCl}$  до pH 1–2, выдерживают 0,5 часа, доводят  $\text{NaOH}$  до pH 7, высаживают СП ацетоном, измельчают, промывают ацетоном и сушат, выход 190 г, относительная

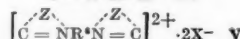
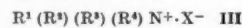
вязкость 1%-ного р-ра при pH 7 и 30° 3,34. Прибавление цел. р-ра борной к-ты вызывает образование прочного геля, разрушающегося при подкислении.

Н. Спасокукоцкий  
5Л595. Основания цианиновых красителей, производных тетразолпиримидинов. Webster Frank G., Heseltine Donald W., Brooker Leslie G. S. Cyanine bases containing an azindenyl nucleus. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2887480, 19.05.59.—Основания сенсibilизирующих цианиновых красителей ф-лы (I) ( $\text{R}$  — пизий алкил;  $\text{R}' = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ;



$\text{Z}$  — неметаллич. атом, замыкающий кольцо бензотриазола или бензоксазола;  $d = 1, 2$  или 3) получают конденсацией четвертичных солей 2-алкил (или арил) меркапто-, β-ациламинovinил- или β-ациларил-аминобутадиенилазещ. гетероциклич. азотсодержащих оснований с 4-метил-1,2-(тетразоло[1',5'])-пиримидином (II). Пример. 1,35 г II, 3,67 г метил-п-толуолсульфоната 2-метилбензотриазола, 15 мл пиридина и 1 г триэтиламина (ТЭА) кипятят 10 мин. Краситель кристаллизуется при перемешивании со 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . После 2-кратного пересаживания  $\text{CH}_3\text{OH}$  из пиридина получают I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Z} = \text{S}$ ,  $d = 1$ ) (Ia), выход 29%, т. пл. 279–280° (разл.), Ia сенсibilизирует йодобромсеребряную эмульсию до 515 м (максимум 480 м). Аналогично получены I (приведены  $\text{R}, \text{R}', \text{Z}, d$ , выход в %, т. пл. в °C, граница и максимум сенсibilизации в м):  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{S}$ , 2 (из II и йодотриазола 2-β-ацетанилиновинилбензотриазола), 47, 187–188 (разл.), 685, 580 и 670; 3'-этилоксипроизводное, 23, 204–205 (разл.), 630, 570;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{S}$ , 3, 12, 201–202 (разл.), 730, —;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{S}$ , 2, 6, 190–191 (разл.), —, —;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}$ , 2, 2, 212, 213 (разл.), —, 520;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}$ , 2, 9, 242–244 (разл.), —, 570. Смесь 8,6 г 5-аминотетразола (III), 15,5 г 4,4-диметокси-2-бутапона, 100 мл ксилола и 15 мл диметилформамида нагревают до полного удаления образующегося при р-ции  $\text{CH}_3\text{OH}$  и воды, получают II, выход 76%, т. пл. 134° (из сп.). Смесь 21 г III, 25 г 2,4-пентадиона, 5 мл пиперидина и 150 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  кипятят 16 час., из упаренного досуха остатка р-ра экстрагируют лигроином 7-метил-II, выход 15 г (40%), т. пл. 148–150°. Нагреванием с алкилирующими агентами I могут быть переведены в соответствующие цианиновые красители. Сенсibilизирующее действие этих цианинов по сравнению с I в ряде случаев значительно ниже.

М. Деймистер  
5Л596. Фотографияческие эмульсии, сенсibilизированные полигликолями и четвертичными аммониевыми соединениями. Piper Douglas E. Photographic emulsions sensitized with alkylene oxide polymers and quaternary ammonium compounds. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2886437, 12.05.59.—Прибавление к фотографияч. галогеносеребряным эмульсиям, сенсibilизированным полигликолями ф-л  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}'$  (I) и  $\text{R}''\text{R}'''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (II) ( $\text{R}$  и  $\text{R}' = \text{H}$ , алкил, арил или ацил,  $\text{R}''$  и  $\text{R}''' = \text{алкил}$ ,  $n = 1500\text{--}4000$ ), четвертичных солей аммониевых оснований (III–V):

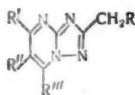


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  — алкил,  $\text{R}^6$  — полиметилен,  $\text{Z}$  — атомы для построения остатков пиридила, α-пикколина, пиперидила и морфолила ведет к резкому повышению



светочувствительности. Для предотвращения роста ву-  
али можно применять известные антиуализирующие  
в-ва. Наилучших результатов достигают, применяя  
тетразаинден, напр. 4-окси-6-метил- или 4-окси-5-  
карбоксии-1,3,3а,7-тетразаинден. I—V и тетразаинде-  
ны можно вводить в эмульсии и в проявителе. Воз-  
можны также различные комбинации применения  
этих соединений в эмульсии или в проявителе. Они  
не мешают оптич. сенсibilизации. Приведены  
примеры возможных комбинаций применения I—V и  
тетразаинденов, в каждом из которых даны условия  
и результаты введения различных соединений каждой  
группы, а в некоторых примерах дано применение их  
совместно с другими в-вами и оптич. сенсibilизато-  
рами. I—II применяют в кол-ве от 0,65 до 5, III—V  
от 0,5 до 2,5 и тетразаинден от 1,0 до 13 г на 1 моль  
галогенида серебра. Приведен пример синтеза амино-  
производных I—II: в герметичный сосуд загружают  
10 ч. N-метилпиримидина и катализатор. кол-во ком-  
плекса (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub> и пропускают окись этилена в  
течение 12—15 час. при 100—105° до поглощения 46 ч.  
газа. Получают пастообразное коричневато-белое, ко-  
торое обесцвечивают активированным углем в подхо-  
дщем растворителе.

Н. Спасокукоцкий  
51597. Фотографические эмульсии, содержащие  
пиримидинотриазолы. Tinker John F., Sagal  
John, Jr. Tetrazaindenes and photographic emulsions  
containing them. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США  
2835581, 20.05.58.—Пиримидинотриазолы ф-лы (I) (R =  
= OH или галоген; R' — алкил, арил или гетероцик-  
лич. группа; R'' = H, алкил или арил; R''' = OH, гало-



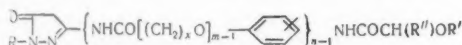
ген или гетероциклич. группа), оказывающие анти-  
уализирующее и стабилизирующее действие на  
фотографич. эмульсии, получают: 1) R = OH; кон-  
денсацией 3-амино-5-оксиметилтриазола-1,2,4 (II) с  
эфиром ф-лы R'COC(R'')HCOOZ (Z — низший алкил)  
по методу, описанному ранее (см. Ber., 42, 4643; 43,  
378; пат. США 2444602, 1948). 2) R — галоген; нагрева-  
нием соответствующих оксипроизводных с PCl<sub>5</sub>. При-  
мер. Смесь 272 г карбоната гуанидина, 440 мл 70%-  
ной водн. гликолевой к-ты и 2 мл конц. HNO<sub>3</sub> кипятят  
24 часа и получают II в виде соли гликолевой к-ты, вы-  
ход 50%, т. пл. 94—102°; после многократной кристал-  
лизации из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН получают свободный II, т. пл. 144—  
145°. Получены следующие I (приведены R, R', R'', R''',  
выход в %, т. пл. в °C): OH, CH<sub>3</sub>, H, OH (Ia) (нагрева-  
нием 12 час. на водяной бане 50 г II, 250 мл этилового  
эфира уксусной к-ты и 5 мл лед. CH<sub>3</sub>COOH), 63,  
268—270 (из 6 н. HCl), гемигидрат, т. пл. 227—229° (из  
воды); Cl, CH<sub>3</sub>, H, OH (Ib) (действием PCl<sub>5</sub> на Ia при  
кипячении), 48, 265—266 (из 6 н. HCl), гемигидрат,  
т. пл. 260—263° (из воды); SC(=N+H<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O,  
CH<sub>3</sub>, H, OH (Iv) (нагреванием 8 час. 2 г Iб, 1 г тиомо-  
чевины и 100 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН), —, 262—264 (из водн. сп.);  
Cl, CH<sub>3</sub>, H, Cl (Iг) (из Ia и POCl<sub>3</sub>), —, 181; при кри-  
сталлизации из воды превращается в Iб; Cl, CH<sub>3</sub>, H,  
остаток морфолина (кипячением 2 часа смеси 20 г Iг,  
18 мл морфолина и 350 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН), 47, 204—205; хлор-  
гидрат [ди-(6-метил-2,3-(5'-формамидинил)меркапто-  
триазоло-1',2',4')]—пиримидинил-4-сульфида (получают  
кипячением 2 часа смеси 20 г Iг, 7,7 г тиомочевины и  
350 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН), выход 9%, т. пл. 144—145° (из сп.).  
I вводит в эмульсии в кол-ве 0,1—10 г на 1 моль  
галогенида серебра.

М. Дейчмейстер  
51598. Фотографические галогеносеребряные  
эмульсии, содержащие сополимерную протраву. Gray  
Russell Houston, Webers Vincent Joseph.

Photographic silver halide emulsions containing copo-  
lymeric mordants. [E. I. du Pont de Nemours and Co.].  
Пат. США 2839401, 17.06.58.—Введение в фотографич.  
эмульсии сополимера (СП), содержащего третичные  
аминогруппы, четвертичные аммонийные группы или  
соответствующие кислые соли, повышает прокраши-  
ваемость желатины кислыми красителями и затруд-  
няет вымываемость этих красителей из среза. СП полу-  
чают полимеризацией замещ. или незамещ. сложных  
эфиров акриловой к-ты и аминоспиртов, имеющих тре-  
тичную аминогруппу, а также аминоспиртов, содер-  
жащих четвертичную аммониевую группу ф-лы  
[—CH<sub>2</sub>C(R<sup>1</sup>)—]<sub>n</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>N<sup>+</sup>(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>·Y<sup>—</sup> и [—CH<sub>2</sub>-  
C(R<sup>2</sup>)—]<sub>n</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>N<sup>+</sup>H(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)Z<sup>—</sup>, где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> = H  
или алкилы с 1—2 атомами C; R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> — алкилы с 1—  
6 атомами C; R<sup>5</sup> — алкил с 1—18 атомами C; R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> —  
алкилы с 1—6 атомами C, m и n — числа мономеров  
СП, мол. вес которого должен быть ≥ 2000; a и b —  
целые числа 2, 3 или 4; Y и Z — фотографически не-  
активные анионы (предпочтительно серная к-та, а  
также алкан- или арилсульфоновые к-ты, напр. метан-  
сульфокислота, бензолсульфокислота и др.). Фото-  
графич. пленки с протравливающим СП непосред-  
ственно в светочувствительном слое рекомендованы  
для применения при изготовлении отпечатков, окра-  
шенных купанием в р-ре красителя или полученных  
переносом с задубленных желатиновых матриц. СП не  
вуализуют фотографич. слои и обеспечивают высокую  
резкость изображения, тогда как применение гомопо-  
лимеров в виде смеси третичного амина и четвертич-  
ного NH<sub>4</sub>-соли оказывает отрицательное влияние на  
свойства эмульсии. Содержание в СП мономеров m и  
n равно соответственно 65—25 (предпочтительно 65—  
35) мол. % и 35—75 (65—35) мол. %. Пример. Моно-  
мер третичного амина получают смешением р-ра 100 г  
диметилсульфата в 148 мл воды с 148 г диэтиламино-  
этилметакрилата. Полученный нейтр. р-р разбавляют  
водой до 800 мл и добавляют 25 мг третичного бутил-  
катехина для предотвращения самопронзвольной по-  
лимеризации (р-р А). Для получения мономера чет-  
вертичного NH<sub>4</sub>-основания к охлажденной до 0° смеси  
500 мл сухого ацетона и 148 г диэтиламиноэтилметак-  
рилата прибавляют по каплям 100 г диметилсуль-  
фата. Встряхиванием смеси с 500 мл эфира выделяют  
четвертичный мономер и разбавляют водой до 800 мл  
(р-р Б). Полимеризацию проводят нагреванием до 50—  
55° в атмосфере N<sub>2</sub> 1,5 часа смеси 65 мл р-ра А, 35 мл  
р-ра Б и 0,1 г персульфата аммония. Водн. 5%-ным  
NaOH доводят pH до 6,5—7,5. СП добавляют к позитив-  
ной йодобромсеребряной эмульсии из расчета  
0,161 моля мономера на 1,5 моля галогенида серебра.  
После введения р-ров квасцов и сапонина эмульсию  
наносит на подслоенную триацетатную основу и су-  
шат. Другие образцы получают без СП и с введением  
третичного и четвертичного гомополимеров. Образцы  
окрашивают погружением на 30 мин. в р-р кислого  
красителя (1,56 г Понтиал кармин 6В экстра в 1 л  
1%-ной CH<sub>3</sub>COOH). Образцы, содержащие СП, имеют  
вуаль 0,03 и сохраняют после 1 часа промывки в про-  
точной воде при 20° 60% первоначальной плотности  
(по измерению при 540 мμ). Прочие образцы имеют  
повышенную вуаль и после промывки в воде всего  
6,9% остаточной оптич. плотности. Б. Коростылев

51599. 1-алкил-3-ацетилпиразолоны-5 в каче-  
стве компонент в цветной фотографии. Feniak Ge-  
orge, Loria Anthony, Reckhow Warren A. 1-alkyl-3-acylamido-5-pyrazolone couplers for color pho-  
tography. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2865751,  
23.12.58.—В качестве цветных компонент, образующих  
пурпурные красители, применяют производные пиразо-  
лоны-5, содержащие алкил в положении 1, и замещ.  
феноксинациламиногруппу в положении 3, общей ф-лы  
(I), где R — алкил с числом атомов C от 1 до 12; R' —  
арил, напр. 2,4-ди-трет-амилфенил, 2,4-ди-н-амилфенил;

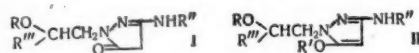
$R'' = H$  или низший алкил;  $n$  и  $m = 1$  или  $2$ ;  $x = 1, 2$  или  $3$ . Приведены I (указаны  $R, R', R'', n, m, x$ , т. пл. в °C и максимум поглощения в мμ);  $CH_3$ , 2,4-ди-трет-амилфенил,  $C_6H_5$ , 2, 2, 1 (Ia), 78—80 (из петр. эф.), 520;  $CH_3$ , 2,4-ди-трет-амилфенил, H, 2, 2, 1 (Ib), 221—223 (из сп.), 520;  $CH_3$ , 2, 4-ди-трет-амилфенил, H, 2, 2, 3 (Iв), 135—137 (из бzl.), 524; додецил, 2,4-ди-трет-амил-



фенил, H, 1, —, — (Iг), 78—80 (из бzl.); 524; гексил, 2,4-ди-н-амилфенил, H, 1, —, — (Id), 75—76,5 (из  $CH_3OH$ ) (523; гексил, 2,4-ди-трет-амилфенил, H, 2, 2, 1 (Ie), 166—167; 522; додецил, 2,4-ди-н-амилфенил, H, 1, —, — (Iж), —, 523; додецил, 2,4-ди-н-амилфенил, H, 2, 1, — (Iа), 116,5—118, 523. Для получения I 1-метил-3-аминопиперазольон (II) кипятят 1 час с 15%-ным избытком *n*-нитрофеноксиацетилхлорида (III) в ацетонитриле (IV); нитрофеноксиацетильное производное (т. пл. 213—215°) восстанавливают  $H_2$  над скелетным Ni в водн. спирте в течение 1 часа при 70—80° и полученный амин (т. пл. 100—102°) ацилируют 2 молями α-(2,4-ди-трет-амилфенокси)-бутироилхлорида (V) в IV с 2% пиридина. После перемешивания 30 мин. осадок растворяют в 2%-ном спирте. р-ром КОН, через 15 мин. подкисляют  $CH_3COOH$  и выделяют Ia водой. Iб получают аналогично Ia, заменяя V в-вом III. Для получения Iв 322 г *n*-нитрофенолята Na, 207 г γ-хлорбутиронитрила, 3 л *n*-пропанола и 1 л воды кипятят 65 час., отгоняют 2 л дистиллята, остаток выливают в 4 л воды, осадок кристаллизуют 2 раза из спирта (т. пл. 53—54°), гидролизуют смесью  $CH_3COOH$  и HCl (3:1) при нагревании. γ-(*n*-Нитрофенокси)-масляную к-ту (т. пл. 127—128°) переводят обычным способом в хлорангидрид (VI), т. пл. 56—57°. II ацилируют 30 мин. кипячением с VI в IV в присутствии пиридина, получают нитропроизводное, т. пл. 198—203° (из абс. сп.); нитрогруппу восстанавливают  $H_2$  в присутствии скелетного Ni в абс. спирте, спирт. р-р упаривают досуха, получают 1-метил-3-[γ-(*n*-аминофенокси)-бутироил]-аминопиперазольон, т. пл. 140—142 (из воды), последний ацилируют 2 молями 2,4-ди-трет-амилфеноксиацетилхлорида (VII) в IV в присутствии пиридина, омыляют спирт. КОН и получают Iв. Для получения Iг смесь додецилхлорида с 6,5 моля гидразингидрата в спирт. р-ре кипятят 18 час., спирт отгоняют в вакууме (20 мм), остаток экстрагируют эфиром, упаривают, перегоняют додецилгидразин (VIII), т. кип. 154—158/1 мм. Смесь 184 г VIII, 160 г этилового эфира β-этокс-β-аминоакриловой к-ты и 920 г абс. спирта выдерживают 5 час., кипятят 30 мин. и охлаждают до 0°; полученный 1-додецил-3-аминопиперазольон (IX) [т. пл. 77,5—78,5° (из абс. сп.)] отфильтровывают и 3,5 часа кипятят с 2 молями VII, 2 молями диметиланилина в IV, обрабатывают водно-спирт. р-ром NaOH, подкисляют  $CH_3COOH$  и кристаллизуют Iг из спирта и бензола, т. пл. 78—80°. Iд синтезируют из 1-гексил-3-аминопиперазольона (X), т. пл. 59—62°, полученного из гексилгидразина аналогично IX взаимодействием с 1 молем 2,4-ди-н-амилфеноксиацетилхлорида (XI) при кипячении в IV в течение 45 мин. Аналогично получены (приведены исходные в-ва и синтезированные продукты): X, Iе; XI, Iж; 3-(2',4'-ди-н-амилфенокси)-ацетилбензоилхлорид, Ia. Описанные I при проявлении 2-амино-5-диэтиламинотолуолом образуют красители с более широкой кривой спектрального поглощения, чем ранее известные, и дают хорошие результаты при одновременном применении в снежувствительном слое желтых компонент, производных о-алкоксианилидов бензоилуксусной к-ты, напр. 3-бензоилацетиламино-4-метокси-(2',4'-ди-трет-амилфенокси)-ацетанилида, 3[α-(2',4'-ди-н-амилфенокси)-бути-

роиламино]-бензоил-2-метоксиацетанилида, образующих при цветном проявлении красителя лимонно-желтого цвета с λ(макс.) ~445 мμ. И. Соловьева

5Л1600. 3-ациламинопиперазоны-5 и 3-ациламино-5-ацетокси-пиперазоны в качестве компонент в цветной фотографии. Feniak George, Loria Anthony, Reckhow Warren A. 3-acylamido-5-pyrazolone and 3-acylamido-5-acyloxypyrazolone couplers for color photography. [Easman Kodak Co.]. Пат. США 2865748, 23.12.58.—В качестве цветных компонент (KII) применяют производные 3-ациламинопиперазольона ф-лы (I) и 3-ациламино-5-ацетокси-пиперазольона ф-лы (II), содержащих в положении 1 оксикальциевую или ацилоксикальциевую группу, где R = H или ацил; R', R'' = ацил; R''' = H или алкил. Приведены I (указаны R, R', R'' и т. пл. в °C): H, 4-пальмитойламинофеноксиацетил, H, (Ia), 182—184; H, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, H, (Iб), 143—144; H, 4-[3-(2,4-ди-трет-амилфеноксиацетиламино)-бензоиламино]-феноксиацетил, H, (Iв), 156—163 (из сп.); H, 4-нитрофеноксиацетил,  $C_6H_5$  (Iг), 199—202 (из *n*-бутанола); H, 4-нитрофеноксиацетил,  $CH_3$  (Id),



255—256 (из бутанола); H, 2,4-ди-трет-амилфеноксиацетил, H (Iе), 105—106 (из толуола); H,  $C_{11}H_{23}CO$ , H (Iж), 112—115 (из сп.); H,  $C_6H_5CO$ ,  $C_6H_5CO$  (Iз), 204—205 (из сп.); H, 4-(2,4-ди-трет-амилфеноксиацетиламино)-феноксиацетил,  $CH_3$  (Iи), —; H, тетракосан, H (Iк), 167—169 (из толуола); H, 4-нитрофеноксиацетил, H (Iл), —; H, 3-нитробензоил, H (Iм), —. Приведены II (указаны R, R', R'', R''', т. пл. в °C): 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, H (IIа), —; фенилацетил, фенилацетил, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, H (IIб), —;  $C_7H_{15}CO$ ,  $C_7H_{15}CO$ , октаноил, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, H (IIв), —; феноксиацетил, феноксиацетил, 2,4-ди-н-амилфеноксиацетил, H (IIг), —; 2,4-ди-трет-амилфеноксиацетил, 2,4-ди-трет-амилфеноксиацетил, 2,4-ди-трет-амилфеноксиацетил, H (IIд), 113—116. Энергичным перемешиванием 71 г 70%-ного β-оксипропиона и 1 мл  $CH_3COOH$  при охлаждении (т-ра ≤ 50°) получают 1-(β-оксипропил)-3-аминопиперазольон-5 (III); через 1 час осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта бесцветные пластинки, т. пл. 160—162°. Для получения Ia ацилируют Iм 1 молем *n*-нитрофеноксиацетилхлорида в ацетонитриле при 20°, нитрогруппу восстанавливают  $H_2$  над Pd-катализатором в  $CH_3COOH$  при 45°, остаток после отгонки р-рителя кипятят 90 мин. с 3 молями пальмитойлхлорида и 3 молями N,N-диметиланилина в ацетонитриле. Выделившийся при охлаждении осадок нагревают 15 мин. при 65° с водно-спирт. р-ром NaOH и осаждают  $CH_3COOH$ , т. пл. 182—184 (из диметилформамида-ацетонитрила). Кипячением III с 3 молями 2,4-ди-н-амилфеноксиацетилхлорида и 3 молями N,N-диметиланилина в среде ацетонитрила получают Iб, т. пл. 61—63° (из сп.). Гидролизом Iб и ацилированием 2 молями октаноилхлорида получают Iв, т. пл. 50—52° (из  $CH_3OH$ ). Аналогично Iв с применением фенилацетилхлорида получают Iб, т. пл. 72—73°. Аналогично Iб с применением феноксиацетилхлорида получают Iг, т. пл. 89,5—91°. Iг-е, д, м вводят в цветной проявитель состава: 2-амино-5-диэтиламинотолуолсульфат 2,5 г,  $Na_2SO_3$  5 г,  $Na_2CO_3$  20 г, KBr 2 г, вода до 1 л. Ia—в, Па-д можно вводить в эмульсионные растворы в трикрезилфосфате. КЦ образуют в фотографич. слое пурпурные красители с более широкой полосой поглощения, чем известные ранее. При одновременном применении о-алкоксианилидов бензоилуксусной к-ты в качестве желтых компонент, напр.

3-[ $\alpha$ -(2',4'-ди-*n*-амилфенокси)-бутироиламино] - бензоил-2-метоксиацетанилида, 3-бензоилацетиламино-4-метокси-(2',4'-ди-*трет*-амилфенокси)-ацетанилида, достигают лучшей цветопередачи, чем с KCl обычного типа. И. Соловьева

5Л601. Новые фотографические проявители. Ganguin Karl Otto, Ramsay David William Crichton. New photographic developers. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 807899, 21.01.59.— Для проявления применяют в-ва ф-лы (I), где R — алкил или оксипропил; X = H, алкил или алкоксигруппа с числом атомов C от 1 до 4. I получают нитрозированием N,N-дизамец. анилина HNO<sub>2</sub> и восстановлением л-нитропропанола. I удобно выделять и применять



в виде их солей с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или нафталин-1,5-дисульфокислотой (II), а также в виде анилов, получаемых взаимодействием I с бензальдегидкарбоновой-2 к-той или 4-хлорбензальдегидсульфокислотой-2. I можно вводить в эмульсию или применять в проявителе. Пример. 100 ч. бромпропилацетата прибавляют к смеси 74 ч. N-этил-м-толуидина, 32 ч. CaCO<sub>3</sub> и 128 ч. воды, кипятят с перемешиванием 12 час., отфильтровывают CaCO<sub>3</sub>, экстрагируют эфиром, отгоняют р-тель, перегоняют остаток при 158—162°/12 мм и нагревают 15 мин. при 90° с 300 ч. 5%-ного р-ра KOH в CH<sub>3</sub>OH. N-этил-N-γ-оксипропил-м-толуидин извлекают эфиром и перегоняют при 160—162°/12 мм. 40 ч. III нитрозируют в смеси 25 ч. 30%-ной HCl и 100 ч. воды при 0—5° р-ром 14,3 ч. NaNO<sub>2</sub> в 50 ч. воды. После 1 часа перемешивания смесь подщелачивают избытком 10%-ного NH<sub>4</sub>OH и извлекают нитропропанол-2 100 ч. CHCl<sub>3</sub>. 60 ч. Fe-порошка прибавляют к р-ру 10 ч. FeSO<sub>4</sub> в 100 ч. воды, перемешивают 1,5 часа при 20° к смеси прибавляют р-р нитрозо соединения в CHCl<sub>3</sub> за 30 мин. (т-ра повышается до 55—60°) и HCl, перемешивают 1,5 часа при 60°, подщелачивают Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отфильтровывают осадок, промывают 100 ч. CHCl<sub>3</sub>, в-во из фильтрата экстрагируют CHCl<sub>3</sub>, отгоняют CHCl<sub>3</sub>, получают I (R = CH<sub>2</sub>OH, R' = H, X = CH<sub>3</sub>, n = 1) (Ia), т. кип. 154—160°/0,3 мм; бензилдиеновое производное [28 ч. Ia и 32 ч. Na-соли 4-хлор-2-сульфобензальдегида (III)] кипятят 3 часа с 2 л абс. спирта, отгоняют р-тель до 0,1 объема, отфильтровывают желтый осадок и перекристаллизовывают из абс. спирта, т. пл. 278—280° (разл.). Описано получение I (приведены R, R', X, л, т. кип. в °C/мм, производное, его т. пл. в °C): C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> (Ib), 152/0,5, продукт взаимодействия с II, 262; C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> 186—190/0,3, продукт взаимодействия с III, 200—202; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H, 166—172/0,4, продукт взаимодействия с II, 167—170; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, H, 196—200/0,6, продукт взаимодействия с II, 219—224; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, H, 196—200/0,3, продукт взаимодействия с II, 226—228; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, OCH<sub>3</sub>, 2, 240—246/4, продукт взаимодействия с II, 230—231; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, CH<sub>3</sub>, 2, 186—192/0,4, продукт взаимодействия с II, 183—186. Экспонированную пленку, содержащую голубую, пурпурную и желтую компоненты в сенсibilизированных слоях, проявляют р-ром, содержащим 1 г диаминтетрауксусной соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (IV), 3 г Iб, 40 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 1 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 3 г NH<sub>2</sub>OH · HCl, 0,5 г KBr, воду до 1 л, промывают, обрабатывают р-ром, содержащим 20 г алюмокалиевых квасцов, 200 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 35 г CH<sub>3</sub>COONa, 25 г лед. CH<sub>3</sub>COOH, воду до 1 л, еще промывают и обрабатывают р-ром, содержащим 20 г Na-соли Fe-комплекса этилен-

диаминтетрауксусной к-ты, 2,3 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 г IV, 4 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 10 г KBr, 100 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, воду до 1 л. I менее действуют на кожу, чем ранее применяемые, а также образуют более прочные голубые красители и более избирательно поглощающие пурпурные красители. И. Соловьева

5Л602. Фотографический диффузионный процесс с рулонной пленкой. Yutzy Henry C., Tregillus Leonard W. Photographic roll film transfer process. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2882151, 14.04.59.— Фотографическая пленка для получения изображения способом диффузии солей серебра состоит из непрозрачной светорассеивающей подложки, на одну сторону которой нанесен светочувствительный галогено-серебряный слой, а на противоположную — несветочувствительный приемный слой. Получение позитивного изображения достигается кратковременным пропусканием экспонированной пленки через обрабатывающий р-р и последующим свертыванием ее в рулон. Светочувствительный и приемный слои, впитавшие в себя обрабатывающий р-р, оказываются в тесном контакте, необходимом для осуществления процесса диффузионного переноса. Составы светочувствительного и приемного слоев и обрабатывающих р-ров не отличаются от известных. Приведены примеры состава слоев различных пленок и р-ров, в том числе обеспечивающих получение одноцветных окрашенных изображений. Н. Спасокукоцкий

5Л603. Усовершенствование способа и аппарата для регенерации серебра из фиксажей. Braun Donald Francis. Improvements in or relating to a method and apparatus for reclaiming silver from solutions thereof in thiosulphate. Австрал. пат. 215832, 14.11.57.— Устройство для регенерации Ag из содержащих значительные кол-ва тиосульфата р-ров имеет верхний слой из металла или сплава металлов, расположенных в электрохим. ряду металлов ниже цинка, слой адсорбирующего материала, тонкую полосу меди, 2-й слой адсорбирующего материала и ряд слоев тонких полосок цинка, наложенных одна на другую так, чтобы жидкость проходила между смежными полосками. Первый, выше расположенный, металл или сплав отделен от последующих слоев металла слоем ткани, пропускающей жидкость, но не пропускающей твердых частиц — загрязнений, образующихся при осаждении серебра, а также слоем адсорбирующего материала, причем весь комплекс из адсорбирующего материала, меди и цинка обернут тканью. Для регенерации Ag описанное устройство помещают в фиксаж и оставляют в нем до тех пор, пока большая часть Ag не будет регенерирована. К. Мархилевич

5Л604. Удаление титров с кинопленки. Юсина-га Тюдзи, Кикутти Синъити. [Кикутти Синъити]. Японск. пат. 4087, 26.05.59.— Раствор пчелиного воска и парафина в CCl<sub>4</sub> наносят на эмульсионный слой пленки, просушивают и удаляют титр. Затем окислителем обесцвечивают тот участок пленки, где был титр, удаляют CCl<sub>4</sub> смесь пчелиного воска и парафина, сушат и промывают водой. Пример. Пленка с катушки поступает в резервуар с CCl<sub>4</sub>, где в течение ~30 сек. с ее поверхности удаляют загрязнения и жир. Затем она поступает в резервуар с р-ром пчелиного воска и парафина в CCl<sub>4</sub> (1 ч. смеси 10 ч. пчелиного воска и 1 ч. парафина на 200 ч. CCl<sub>4</sub>), где двумя вращающимися валиками на поверхность пленки наносят указанную смесь при 40—50°. Далее пленка поступает в сушилку с очищенным от пыли воздухом и в аппарат, где при помощи медных пластин с пленки удаляют надпись, затем пленка поступает на 1 мин. в резервуар с 5%-ным р-ром NaClO (конц-ию р-ра можно изменять в зависимости от типа пленки), где титр обесцвечивается, и в резервуар с водой для удаления NaClO и продуктов окисления. После сушки пленка поступает в резервуар с CCl<sub>4</sub>, где с нее удаляют смесь



пчелиного воска и парафина, после чего пленку намазывают на катушку.

М. Кириша

См. также: Фотохимия галогенидов серебра 5Б678. Фотографические эмульсии 5Б679, 5Б680, 5Б682, 5Б684. Ядерные эмульсии 5Б681. Хим. сенсибилизация 5Б683, 5Б685. Проявление 5Б686; 5Б687. Фотография 5Б676, 5Б677.

### ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор А. И. Гольбиндер

51605. Стойкость кислого нитроглицерина и отработанной кислоты. Ohman Valter, C amera Etto-re, Cotti Luigi. The stability of acidic nitroglycerine and spent acid. «Explosivstoffe», 1960, 8, № 6, 120—127 (англ.), 128—133 (нем.).—В работе обобщаются результаты исследований Эмана и сотр. (см. РЖХим, 1959, № 11, 39929; 1960, № 15, 62745) по стойкости продуктов и кинетике р-ций при произ-ве нитроглицерина (I). В настоящей статье излагаются теоретич. основы исследования разложения I и отработанной к-ты (ОК) нитроглицеринового произ-ва по изменению окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) системы. Определялась зависимость ОВП от содержания  $\text{HNO}_2$  (II) и воды в  $\text{HNO}_3$  (III) и кислот I. При конц-ии II до 1—4,5% ОВП определяется по ур-нию  $e = e_0 - f \lg[\text{HNO}_2]/[\text{HNO}_3]$ , где  $f$  — функция содержания воды, уменьшающаяся при его увеличении.  $[\text{HNO}_2]$  и  $[\text{HNO}_3]$  конц-ии соответственно II и III. В конц. (> 80%) III при повышении т-ры ОВП снижается, в разб. III и кислот I ОВП возрастает. Описаны результаты изучения взаимной растворимости и компонентов, осложняемой гидролизом, сульфированием и т. д. в системе I—ОК. При отношении  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{H}_2\text{SO}_4]$  ( $n$ ) в ОК, равном 0,5—1, и конц-ии III в ОК ( $N_0$ ) 6—15% содержание динитратов в I почти постоянно и равно ~1%. При дальнейшем увеличении  $n$  содержание динитратов растет и тем быстрее, чем меньше  $N_0$ .

Конц-ия III в I ( $N_n$ ) максимальна при  $n = 1$  и минимальна при  $n = 1,4$ —1,6. Она зависит также от  $N_0$ , увеличиваясь при увеличении последней (при  $n = 1$  и  $N_0 = 6\%$   $N_n = 4,5\%$ ; при  $N_0 = 15\%$   $N_n = 11,5\%$ ). Описана методика изучения термич. разложения кислот I и ОК по изменению ОВП при повышенной т-ре. Приведена таблица результатов опытов при 70°.

Б. Кондриков

51606. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Орлова Е. Ю. М., Оборонгиз, 1960, 396 стр., илл., 19 р. 40 к.

51607. Взрывчатые вещества для горных работ, не вызывающие силикоза. Мурата Путому [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 2497, 22.04.57.—Предлагается применение взрывчатки с примесью гидрата алюминия и других в-в, рассеивающихся в воздухе при взрыве. Пример состава (в вес. ч.): нитроглицерин 8, пироксилин 0,05, селитра 10,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  80,45, крахмал 0,5, карбоксиметилцеллюлоза 1. Указанные в-ва растирают и смешивают; этой смесью наполняют бумажные цилиндры, которые перед взрывом помещают рядом с взрывчаткой, ближе к отверстию в скале. Эффективность этого метода для предотвращения заболеваний силикозом во много раз превосходит применявшиеся ранее методы.

Ю. Жмакин

51608. Оболочки запалов. Хаттори Итиро Японск. пат. 3297, 1.06.57.—Запальный патрон, предназначенный для горных взрывных работ, имеет диам. 32 мм и состоит из 44,25 г расплава тринитротолуола и детонатора, помещенного в трубку, последовательно заполненную 4 г тетрила, 4 г пикриновой к-ты и 4 г тринитротолуола (I). Взрывная шапка имеет тот же диаметр и заполнена 85,5 г расплава I и детонирующую трубку, последовательно заполненную 4 г тетрила, 4 г пикриновой к-ты и 4 г I. В детонирующих трубках взрывных шапок помещают также 13 г порошкообразного I и на обеих сторонах ее по 1 г тетрила. Указанные шапки-патроны закладывают в кол-ве 31 штук в шпурах скал глубиной 4 м для произ-ва взрыва. Особенностью описанного запала является также то, что он проходит через патрон по всей его длине.

Ю. Жмакин

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## VII

Рефераты 5M1—5M354

№ 5

10 марта 1961 г.

### М. ХИМИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ, ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ, ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ

#### ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. П. Хованская, Ю.-С. Чельцова

**5M1. Компоненты осинового древесина.** Larsson S. E., Selleby Lars. Aspen wood constituents. «Svensk papperstidn», 1960, 63, № 18, 606—608 (англ.; рез. шведск., нем.).—Исследование экстрактов *Populus tremula* показало присутствие муо-инозита, глюкозы, фруктозы, сахарозы, рафинозы, стахиозы и рамнозы. Рамноза изолирована в кристаллич. виде. Липофильная фракция экстрактов состоит из  $1/3$  из неомыляемых в-в и на  $2/3$  из глицеридов жирных к-т и свободных жирных к-т. Методом газо-жидкостной хроматографии показано, что 9% этих к-т являются насыщенными, главный их компонент — пальмитиновая к-та. Найдены меньшие кол-ва насыщ. к-т с числом атомов С 14, 18 и 20 и следы к-ты с 22 атомами С. Главную часть ненасыщ. к-т составляют две к-ты с 12 атомами С, имеющие 2 и 3 двойных связи, присутствует одна  $C_{18}$ -к-та с одной двойной связью и одна неизвестная кислота.

**5M2. Исследование глюкоманнанов из норвежской ели. III. Частичный гидролиз.** Meier Hans. Studies on glucomannans from Norwegian spruce. III. Partial hydrolysis. «Acta chem. scand.», 1960, 14, № 3, 749—756 (англ.).—Частичному гидролизу подвергнута легко экстрагируемая фракция полисахаридов из норвежской ели, содержащая остатки галактозы, глюкозы и маннозы. Из гидролизата изолированы некоторые олигосахариды, среди которых 4 дисахарида и 5 трисахаридов, которые могли образоваться из линейного глюкоманнана со связями  $\beta$ -1,4 и беспорядочным распределением остатков гексоз. Часть II см. РЖХим, 1959, № 7, 24963.

**5M3. О лигнинах, получаемых из древесной муки с предварительной обработкой разбавленной соляной кислотой, и веществах, образующихся из лигнина при кислотной обработке.** Fukuzumi Toshio, Shibamoto Takao. «Mokudai gakkai, Mokuzai gakkai-shi, J. Japan Wood Res. Soc.», 1958, 4, № 1, 15—22 (японск.; рез. нем.).—После экстракции лигнина (Л), полученного по способу Браунса (выход 0,3%) древесную муку (*Picea jezoensis* Carr. обрабатывали 0,5 н. водн. р-ром HCl, нейтрализовали NaOH и, экстракцией смесью ацетон-вода, получали лигнин (Л-2) слабо-коричневого цвета с выходом 0,1% от веса сухих

в-в. Обрабатывали ДМ 1 н. р-ром HCl, нейтрализовали и выделяли горячей экстракцией водн. ацетоном Л серого цвета. УФ- и ИК-спектры поглощения этого Л сходны со спектрами Л Браунса. Содержание метоксильных групп в Л, полученном при последовательных экстракциях, соответственно возрастало. Две порции ДМ, после выделения Л по Браунсу, обрабатывали 0,5 н. HCl и 1 н. HCl, нейтрализовали, затем каждую порцию экстрагировали смесью ацетон-вода. Выход Л при обработке ДМ 0,5 н. р-ром HCl был несколько больше, чем при обработке 1 н. HCl. Вытяжки от предварительной обработки HCl экстрагировали метиле-хлоридом, экстракт упаривали в токе  $N_2$  до небольшого объема. Каплю густого экстракта хроматографировали на бумаге (проявление насыщ. бензолом водой). Светло-голубое флуоресцирующее в УФ-свете пятно с  $R_f$  0,37 соответствовало кониферилловому альдегиду. Другие неизвестные в-ва были обнаружены проявлением диазобензолсульфоновой к-той — вероятно в-ва типа гваяцилацетона ( $R_f$  0,80) и диаметров гваяцилпропана ( $R_f$  0,55).

**5M4. Реакция лигнина ели с трет-бутил-тиохлоритом; исследование протекания этой реакции с лигнином в древесине.** Nakano Junzo, Schuerch Conrad. The reaction of spruce lignin with *t*-butyl hypochlorite; a study of the accessibility of lignin in wood. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 7, 1677—1682 (англ.).—Реакция лигнина (Л) ели с трет-бутил-тиохлоритом (I) исследована при 30° в серии 14 органич. р-рителей различной степени действия на изолированные Л. Эта р-ция на модельных в-вах: этилгваяколе (II) и ваниллиловом спирте протекала как р-ция замещения за ~5 час., за исключением II в  $CCl_4$ . Одновременно наблюдалось частичное окисление фенолов и прямое или индуцированное расщепление I. Р-ция с Л в древесине протекает подобным образом, при одновременном частичном деметилировании; однако степень и быстрота р-ции зависят от степени растворимости действия жидкости на Л. В слабых р-рителях р-ция протекает замедленно, в хороших р-рителях она протекает с той же быстротой, как и р-ция с ваниллиловым спиртом. Доступность для этой р-ции Л в древесине зависит от промежуточной р-ции с Л р-рителя так же, как это происходит при р-ции с изолированным лигнином.

**5M5. О возникновении экзотермических реакций в древесине.** Kollmann Franz. Zur Frage des Auftretens exothermer Reaktionen bei Holz. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 6, 193—200. Diskuss., 200 (нем.;

рез. англ.).—При нагревании древесины (Д) появление экзотермич. р-ций зависит от хим. состава Д и условий нагревания. Лиственная Д имеет более высокое содержание пентозанов и обнаруживает экзотермич. разложение раньше и при более низких т-рах, чем хвойная. Если Д применяется как строительный материал, т-ры точки воспламенения, выше которой пиролиз начинает протекать экзотермически, лежат между 220—277°. Предварительные опыты показали, что экзотермич. р-ции при неблагоприятных условиях могут протекать при 135—158°, но очень медленно. В особенности, если плотность энергии высока и время нагревания достаточно длительно. Избыток поглощаемого тепла потребляется при образовании летучих соединений. Для этой фазы процесса предложен термин «микроразэкзотермич. точка». Основные опыты показали, что т-ры, которые становятся измеримыми при экзотермич. р-циях, возрастают с повышением процента инертного газа в окружающей атмосфере на протяжении всего периода нагревания. В атмосфере чистого  $O_2$  интенсивность окислительных процессов значительно повышает экзотермич. точку, период нагревания до этой точки при этом относительно возрастает. В атмосфере чистого  $CO_2$  экзотермич. точки понижаются более медленно, чем в чистом  $N_2$ ;  $CO_2$  обеспечивает лучшее защитное действие, чем  $N_2$ . Ю. Чельцова

5М6. Исследования по искусственному высушиванию древесины. Сообщение 2. Влияние скорости вентиляции на сушку древесины смесью горячего воздуха и пара. Kollmann Franz, Schneider Adolf. Beiträge zur künstlichen Holz Trocknung. 2. Mitt. Der Einfluß der Belüftungsgeschwindigkeit auf die Trocknung von Schnittholz mit Heißluft-Dampf-Gemischen. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 3, 81—94 (нем.; рез. англ.).—Испытана сушка буковой и сосновой заготовки смесью горячего воздуха и пара при скорости движения воздуха от 5,5 до 75 м³/мин. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, № 17, 58545.

Из резюме авторов  
5М7. Красящие вещества кислой воды. Кромия Л. В., Тищенко Д. В. «Гидролиз и лесохим. пром-сть», 1960, № 4, 7—9.—В растворимых смолах (березовой из точки-генератора и в ижевской газогенераторной) обнаружен новый класс в-в с исключительно высокой восстановительной способностью и по хим. свойствам соответствующих редуктонам. Установлено, что красящие в-ва, содержащиеся в крепителе из растворимых смол, могут быть разрушены  $H_2O$ ,  $O_2$  и воздухом. См. также РЖХим, 1960, № 1, 2604.

Из выводов авторов  
5М8. Выходы продуктов при газификации щепы из ольховых дров. Лямин В. А., Авакян Н. Д. «Изв. вып. учеб. заведений. Лесной журнал», 1960, № 2, 145—147.—Проведены опыты по газификации мелкой сухой ольховой щепы в полупромышленной установке. Состав полученного газа (в об. %):  $CO_2$  3,2;  $CO$  32,2;  $CH_4$  1,0;  $H_2$  6,6;  $O_2$  0,4;  $N_2$  56,6. Суммарная жижка по содержанию летучих к-т не уступала сухоперегонной жижке из березовой древесины. Остойная смола не отличалась от обычных газогенераторных смол. По выходам продуктов ольховая древесина близка к хвойной и к осиновой древесине. В лабор. реторте выход некоторых продуктов был понижен, напр. смолы при перегонке в реторте получено 4,86%, при газификации на установке 12,57%. Ю. Ч.

5М9. О тепловой изомеризации левопимаровой кислоты, содержащейся в живице. Бардышев И. И., Соколов А. Г. «Изв. вып. учеб. заведений. Лесной журнал», 1960, № 2, 148—152.—Для выяснения условий переработки живицы в канифоль с максим. сохранением в ней неизменной левопимаровой к-ты (I) исследована изомеризация I в сосновой живице при т-рах 50, 150 и 175°, а также определено содержание I в промышленных образцах живицы и канифоли. При нагревании до 50° в течение 8 час. кол-во I не изменя-

лось. При нагревании при 150 и 175° относительное кол-во I уменьшалось на 6,1 и 22,3% за 15 мин.; на 18,7 и 63,0% за 1 час и на 65,8 и 96,5% за 4 часа. Кратковременное (до 10 мин.) нагревание живицы существенно не влияло на содержание I. В промышленных образцах живицы содержание I колебалось от 31,5 до 37,4%. В процессе перегонки в производственных условиях большая часть I изомеризуется. Для получения более реакционноспособной канифоли рекомендуется вести перегонку в условиях кратковременного теплового воздействия на живицу с применением новых конструкций канифолеварочных аппаратов, обеспечивающих достаточно полную отгонку летучих продуктов.

Ю. Чельцова  
5М10. Продукты лесохимии как сырье для производства пластмасс, искусственного волокна, синтетического каучука и резиновых технических изделий. Коалов В. Н. В сб. «Развитие производств, сил Сиб. Лесн. х-во и лесн. пром-сть». М., АН СССР, 1960, 171—179.—Приведены соображения о перспективах развития лесохим. пром-сти Восточной Сибири — разработке и внедрения в пром-ву новых методов и расширения ассортимента вырабатываемой продукции за счет использования в качестве сырья продуктов первичной переработки древесины и отходов производства. Ю. Ч.

5М11. Причины естественной устойчивости ромбовидной ядровой древесины ивы. Opsal P. M., Hossfeld R. L. The nature and significance of the natural durability of diamond willow heartwood. «Forest Prod. J.», 1959, 9, № 6, 188—192 (англ.).—Исследования относительно устойчивости древесины ствола ивы *Salix eriocephala* и *S. discolor* по отношению к древесным грибам *Polyporus tulipiferus* и *P. versicolor* и определена токсичность отдельных компонентов, выделенных из ромбовидной древесины экстракцией горячей водой и спиртом. Разделение компонентов установлено, что древесина *S. eriocephala* при заражении грибами теряет в весе в 1,67, а *S. discolor* в 1,39 раза меньше, чем принятая за единицу заболонь осины. Особой токсичностью отличались выделенные фенольные соединения, убивавшие *P. tulipiferus* при концентрации в р-ре 0,5%. Водн. экстракты содержали меньше токсичных компонентов, чем спиртовые. Н. Рудакова

5М12. Причины разрушения городского жилого фонда. Jacquot C. Les agents d'attaque menaçant les immeubles métropolitains. «Courrier normalis.», 1959, 26, № 150, 655—659 (франц.).—Описаны причины разрушения деревянных зданий грибами и насекомыми, условия, ускоряющие этот процесс, меры защиты. Н. Рудакова

5М13. Защитная обработка фанеры кратковременным погружением сырого шпона в раствор антисептика. Tamblyn N., Da Costa E. W. B., Gay F. J. Preservative treatments for plywood by momentary dipping of green veneer. «Technol. Paper. Div. Forest Prod. Commonwealth Scient. and Industr. Res. Organiz., Austral.», 1959, № 6, 8 pp. (англ.).—Листы сырого шпона из древесины эвкалиптов (*Eucalyptus diversicolor* и *Eucalyptus regnans* F. Muell) толщиной 2,5 мм погружали на 1 мин. в 7,6%-ные и 3,9%-ные водн. р-ры смесей следующего состава:  $H_2BO_3$  и  $Na_2B_4O_7$  (50:50);  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $Na_2B_4O_7$  (38,5:61,5) с добавкой уксусной к-ты;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2Cr_2O_7$  и 2,4-динитрофенол (47:52:1); с добавкой уксусной к-ты;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и  $As_2O_3 \cdot 2H_2O$  (33,3:55,6:11,1);  $ZnCl_2$ ,  $As_2O_5 \cdot 2H_2O$  (60:40);  $ZnCl_2$ ,  $Na_2Cr_2O_7$  и  $CuCl_2$  (73:20:7). После 2-часового выдерживания в штабелях листы шпона прессовали с применением мочевиноформальдегидного клея. Среднее содержание сухого антисептика в щпоне от 4,6 до 3,7 кг/м². Наилучшую защиту древесины от разрушения термитами и древесными грибами получают при применении  $Na_2B_4O_7$  с  $H_2BO_3$  в смеси  $ZnCl_2$  и  $As_2O_5$ . Древесина, обработанная испытанными препара-

ланными умеренными

5М14. ты древесины von Holst (нем.).—Сравнения зумых д. мыми, а з. сины.

5М15. методу по личину pine G. tests: 10. should val servers A shington, удержан заболони. гих хвой. пор не во бор тест ем спец. ственну

5М16. скими г. fungi an Amer. v. Vol. 55. (англ.).—Америке (в 1959

5М17. рующей II. Г. «1960, № ции дре. секомми. доза 0,4. 0,35 Мр. грибы с. чем гри. зультат. 6 домо. жука-у. обработ. древе. при до.

5М18. весины. Механи. ложен. древе. Arne. wood i. tion. P. some. 63, № шведск. древе. ется з. ву Д. не из. наван. лигни. тивле. няетс. вывод. лезом. что п. являе.



ительное  
мин.; по  
са. Крат-  
сущест-  
ственных  
st 31,5 до  
ых усло-  
лучения  
вдвудается  
тепловых  
конечиваю-  
туктов.

Целлюлоза  
и проми-  
тетиче-  
ей. Ко-  
ст. Сибир-  
SP, 1960,  
вах раз-  
разре-  
решил-  
кции за-  
гов пер-  
производ-  
Ю. Ч.

ромбо-  
Носа-  
natural  
st Prod.  
отвосо-  
liz erio-  
ым при-  
делена  
ны на

водой и  
но, что  
ами те-  
ше, чем  
токсиче-  
единице  
е 0,5%  
компо-  
дакова  
жидкого  
ant les  
959, 26,  
разру-  
мыми,  
ты.

дакова  
ремен-  
септи-  
у F. J.  
ry dip-  
Prod.  
Aust-  
она из

Eusa-  
ужали  
месей  
0:50);  
усной  
фенол  
5H<sub>2</sub>O,  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
После  
шпона  
дного  
цлоне  
ты от  
луча-  
Cl<sub>2</sub> и  
вечис-

ланными составами, обладала незначительным или умеренным корродирующим действием на сталь.

Н. Рудакова

5M14. Биологическое испытание средств для защиты древесины. Wälchli O. Die biologische Prüfung von Holzschutzmitteln. «Chimia», 1960, 14, № 3, 78—83 (нем.).—Обзор применяемых лабор. испытаний для сравнения действия различных антисептиков, используемых для борьбы с поражением грибами и насекомыми, а также в целях профилактич. обработки древесины.

Н. Рудакова

5M15. Оценка защитных средств испытаниями по методу почва/блок. 10. Влияние вида древесины на величину порога защитных веществ. Duncan Catherine G. Evaluating wood preservatives by soil-block tests: 10. Effect of species of wood on preservative threshold values. Proc. 54th Annual Meet. Amer. Wood-Preservers Assoc. (1958, Los Angeles, Calif.). Vol. 54. Washington, D. C., 1958, 172—176. Discuss., 176—177.—Порог удержания защитных в-в был определен в блоках из заболони сосны (*Pinus ponderosa*, *P. resinosa*) и других хвойных пород. Для отдельных защитных в-в порог не всегда один и тот же для различных пород. Выбор тесторганазма (гриба) должен быть рассматриваем специально, если для тест-блоков употребляли лиственную древесину.

Ю. Ч.

5M16. Связь между поражением древесины морскими грибами и точильщиками. Ray D. L. Marine fungi and wood borer attack. Proc. 55th Annual Meet. Amer. Wood-Preservers' Assoc., Dallas, Texas, 1959. Vol. 55. Washington, 1959, 147—153. Discuss., 153—154 (англ.).—Обзорный доклад на 55 ежегодном заседании Американской ассоциации по защите древесины (в 1959 г.). Библ. 40 назв.

Ю. Ч.

5M17. Стерилизация древесины с помощью ионизирующей радиации. Фрейдин А. С., Крапивина Н. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журнал», 1960, № 2, 117—120.—Проведены опыты по стерилизации древесины, зараженной древесными грибами и насекомыми, облучением  $\gamma$ -лучами Co<sup>60</sup>. Установлено, что доза 0,45 Мрад является стерилизующей, при дозе 0,35 Мрад грибы остаются жизнеспособными. Домовые грибы относительно менее устойчивы к  $\gamma$ -облучению, чем грибы, развивающиеся на складах. Приведены результаты испытания 27 видов «складских» грибов и 6 домовых грибов. Доза 0,27 Мрад приводит личинки жука-усача к гибели в течение 1—2 дней. Указанные обработки  $\gamma$ -облучением не вредят физ.-хим. свойствам древесины, так как их изменение наступает только при дозе  $\geq 50$  Мрад.

Ю. Чельцова

5M18. Химическое и механическое разрушение древесины при соприкосновении с железом. Часть 1. Механическое разрушение. Часть 2. Химическое разрушение. Часть 3. Влияние некоторых защищающих древесину веществ. Marian Joe E., Wissing Arne. The chemical and mechanical deterioration of wood in contact with iron. Part 1. Mechanical deterioration. Part 2. Chemical decomposition. Part 3. Effect of some wood preservatives. «Svensk papperstidn.», 1960, 63, № 3, 47—57; № 4, 98—106; № 5, 130—132 (англ.; реш. шведск., нем.).—1. При длительном соприкосновении древесины (Д) с корродирующим железом наблюдается значительное уменьшение сопротивления разрыву Д, в то же самое время сопротивление сжатию Д не изменяется. Опытами с частично делигнифицированными образцами Д установлено, что при удалении лигнина из Д наоборот происходит уменьшение сопротивления сжатию, а сопротивление разрыву не изменяется. Из сопоставления этих данных авторы делают вывод, что при соприкосновении Д с ржавеющим железом лигнин не изменяется или изменяется мало и что причиной уменьшения сопротивления разрыву Д является изменение голоцеллюлозной части Д.

2. Изучение образцов древесины, поврежденной при соприкосновении с ржавеющим железом, в лабор. условиях и взятых на ж.-д. шпал после их эксплуатации в течение 10 лет, показало, что хим. изменения при разрушении Д сводятся к превращению гемицеллюлоз в низкомолекулярные, растворимые в щелочи продукты. Содержание целлюлозы в Д увеличивается; изменений лигнина не происходит. Полагают, что повреждение Д является аутоокислительной цепной р-цией, катализируемой ионами Fe, Ni, Co, Mn, и что р-ция происходит с участием свободного радикала перекиси водорода. При таком толковании р-ции объясняется действие в-в, предохраняющих древесину от разрушения при соприкосновении с ржавеющим железом, напр. фенолов, аминов и других легко окисляющихся в-в.

3. В присутствии защитных в-в, применяемых для пропитки древесины, ослабление Д при соприкосновении с ржавеющим железом происходит так же, как и у непропитанной Д. Пропитка Д креозотом несколько уменьшает ослабление Д при контакте с железом, особенно для заболони. Введение в Д арсената цинка и хрома (соль Boliden K33) вызывает ослабление Д.

А. Закощиков

5M19. Новая химическая обработка для стабилизации усадки и набухания ореховой древесины, предназначенной для изготовления ружейных лож. Mitchell H. L., Wahlgren H. E. New chemical treatment curbs shrink and swell of walnut gunstocks. «Forest Prod. J.», 1959, 9, № 12, 437—441 (англ.).—Разработана и освоена обработка ореховой древесины полиэтиленгликолем-1000 (П). П легко растворяется в горячей воде, нетоксичен, не вызывает коррозии, т. пл. 40°, т. воспл. 305°. Пример обработки: древесину обрабатывают 30%-ным водн. р-ром П, при 20° в течение 24 суток. Обработка применима к свежесрубленной древесине. Обработка П исключает появление в древесине трещин, щелей, свищей, раковин и других дефектов. Описан процесс обработки.

М. Белецкая

5M20. Предварительный гидролиз багассы. Vega José R. de la, Soto Gonzalez Aida, Ramos Rodriguez Emiliano. La prehidrolisis del bagazo. «Ser. estud. trab. investig. Inst. cubano investig. tecnol.», 1960, № 10, 1—35 (исп.).

5M21. О получении фурфурола из солянокислых предгидролизатов. Сообщение 1. Чалов Н. В., Холькин Ю. И., Холькина А. С., Крюкова Г. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журнал», 1960, № 2, 153—158.—С целью разработки наиболее рационального использования головных фракций из солянокислых гидролизатов или предгидролизатов (при получении глюкозы из древесины) проведены опыты по получению фурфурола (I) гидратацией модельных 1,5- и 10%-ных р-ров чистой склозы (II) при содержании в них HCl 5%. Исследованы кинетика дистилляции I и его выход в зависимости от скорости дистилляции I от концы II в р-ре. Высказаны некоторые соображения о практич. выводах, которые могут быть сделаны на основании полученных результатов.

Ю. Ч.

5M22. Об электрохимическом растворении древесины. Fuchs Walter, Kischio Werner. Über die elektrochemische Auflösung des Holzes. «Erdöl und Kohle», 1959, 12, № 12, 973—976 (нем.).—Электрохимическое растворение измельченной в порошок еловой древесины (Д) проводили после предварительного удаления смол и гемицеллюлозы экстракцией спирт-бензолом, в р-рах 2 н. KOH, NaOH и LiOH. Лучшие результаты получены при потенциале от -1,9 до -2,2 в, плотности тока 0,075—0,1 а/см<sup>2</sup>, перемешивании 1400 об/мин и длительности растворения 5 суток при 20°. Всего удалось перевести в р-р ~90% Д. Полученные органич. в-ва подвергали очистке диализом. После высушивания в вакууме диализата получен светлый порошок, хорошо растворимый в воде и не

осаждаемый к-той. В органич. р-рителях в-во не растворялось. В уксусном к-те и уксусном ангидриде в-во растворялось, но, по-видимому, не без хим. изменений. По элементарному анализу в-во содержало: 42,4% С, 6,7% Н, 49,8% О, 5,3%  $\text{CH}_3\text{O}$ , 0,6% золь. Из продуктов растворения Д путем хроматографич. разделения и последующего ацетилирования выделены в-ва, аналогичные производным резорцина, ванилина, эвгенола и т. п. Ароматич. соединения не были изолированы в виде чистых в-в, а были связанными с высокомолекулярными остатками углеводов. Это показывает, что лигнин и целлюлоза в Д не являются несвязанными между собой отдельными компонентами. С. Гордон

См. также: Компоненты осинового древесины 5М1. Строение глюкоманнана из черной сосны 5Р80. Терпены и их производные: оцимен 5Ж307, производные камфоры 5Ж310, эфиры терпеновых к-т 5Ж11. Абсолютная конфигурация сандаракошмаровой к-ты 5Ж315. Обезвреживание сточных вод 5И368. Обезвреживание сточных вод гидролизных в-дов 5И369. Продукты лесохимии как сырья для произ-ва искусств. волокон 5М10

#### ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин

5М23. Объединенный институт по исследованию каменного угля (Япония).— «Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan», 1959, 38, № 389, 609—611 (японск.)

5М24. Определение структурных параметров углей путем исследования их окисления. Chakrabarty S. K., Mazumdar B. K., Roy S. N., Lahiri A. Strukturparameter von Kohle auf Grund von Oxydationsversuchen. Brennstoffe-Chemie, 1960, 41, № 5, 138—142 (нем.).—На основе анализа литературных данных и опытов авторов по окислению углей (У) при  $t$ -рах  $< 220^\circ$  показано, что степень ароматизации У с содержанием С 80—90% по мере окисления медленно возрастала от 0,70 до 0,80 и только у антрацитов резко увеличивалась до 1. Доля ароматич. Н у каменных У медленно повышалась от 30 до 50% (от общего содержания Н); в антрацитах она достигает 80%. Ароматич. структурные единицы каменных У состоят из 4—5 бензольных колец. Библ. 20 назв. Д. Цикарев

5М25. Летучие вещества в углях РНР. Ionescu N. M., Duinea N. D. Materile volatile in huilele din R. P. R. «Standardizarea», 1959, 11, № 10, 503—510 (рум.).—Приведена сводка данных о выходе летучих в-в для углей отдельных месторождений РНР. Эти данные сопоставлены с коксумостью и другими свойствами углей. Библ. 27 назв. Н. Кириченко

5М26. О методе установления марки пещерского угля по окисленному образцу. Козко А. И., Сенаторова Е. А. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959, 24—27.—Опыт маркировки углей Кузбасса на основании определения в углях общего содержания ОН и Н, а также содержания Н в группах ОН дал отрицательный результат. Авторы считают, что окисленность углей следует определять по установленному стандарту. Д. Цикарев

5М27. Распределение водорода в углях и его связь со структурой угля. Given P. H. The distribution of hydrogen in coals and its relation to coal structure. «Fuel», 1960, 39, № 2, 147—153 (англ.).—По величине отношения С—Н ароматич.: С—Н алифатич., найденной методами ИК-спектроскопии и протонного магнитного резонанса, построены возможные модели молекулярной органич. в-ва угля и предложена модель его полимерной структуры. Свойства этой модели, определен-

ные расчетным путем, оказались близкими к соответствующим свойствам витринита каменного угля. Д. Цикарев

5М28. Развитие углехимии во Франции. Bauche P. Quelques réalisations récentes de la France dans le domaine de la carbochimie. Ind. chim. belge, 1960, 28, № 3, 253—259 (франц.; рез. флам., англ., нем.).—Обзор развития углехимии в бассейнах Нор и Па-де-Кале после второй мировой войны. Н. Гаврилов

5М29. Размолоспособность некоторых сортов углей РНР. Карабогдан И. Rev. électrotechn. et énerget. (RPR), 1959, 4, № 2, 341—349.—Изложение на русском языке опубликованных ранее работ. См. РЖХим, 1960, № 10, 40047. А. Шахов

5М30. Поведение петрографических компонентов польских углей при дроблении. Winnicki Jerzy. Zachowanie się odmian petrograficznych polskich węgli w czasie kruszenia. «Koks, smola, gaz», 1959, 4, № 4, 166—171 (польск.; рез. русск., англ., нем.).—При дроблении углей типа 31—35 содержание дюрена в классах 10—5 мм остается на одном уровне. Содержание фюзена увеличивается во фракциях  $< 0,1$  мм. Кареп распределяется равномерно по всем классам. Отмечено преимущество при измельчении углей центробежной дробилки перед молотковой. Я. Сатуновский

5М31. Современные направления в обогащении углей. Граундс А., Рид В. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 10. М., Госгортехиздат, 1959, 74—80.—Обзор состояния и перспектив развития обогащения угля в Англии. И. Б.

5М32. Обогащение мелкого угля в беспоршневых отсадочных машинах. Июин К., Омори С., Такамура С. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959, 66—70.—Освещены опыты работы обогатительных ф-к Японии по отсадке неклассифицированного угля 0—75 мм. После обогащения неклассифицированного угля класс  $< 25$  мм подвергается перемылке в поршневой или пневматич. отсадочной машине с искусств. полевошпатовой постелью. Проведено исследование нового типа отсадочной машины, оборудованной вращающимися воздушными эл. лотниками. Воздушный цикл машины характеризуется следующими данными: впуск воздуха  $128^\circ$ ; расширение  $28,5^\circ$ ; выпуск воздуха  $175^\circ$  и сжатие  $28,5^\circ$ . При закрытом шибере порода разгружается через постель из 6 рамиш. кубиков. В результате исследований указанной машины получены зависимости выхода подрешенного продукта от амплитуды пульсации и частоты колебаний. Машина хорошо себя зарекомендовала в обогащении класс 0—30 мм и даже мелких классов  $< 6$  мм. На машине удавалось достигать уд. вес разделения 1,67, 1,47 и 1,30. У. Андреев

5М33. Опыты изучения флотации угля в Англии. Беннет А., Чепман В. Р., Делл С. С. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 12. М., Госгортехиздат, 1959, 66—75.—Обсуждается процесс разделения угля флотацией на концентрат и хвосты. Для изучения влияния турбулентности движения пульпы, размера воздушных пузырьков (ВП) и других факторов использовали скоростную кино съемку. Показано, что вес угля, выносимого ВП, пропорционален диаметру ВП в степени  $n$ , где  $n = 0,5—1,0$ . Для достижения большой скорости флотации и максим. использования объема камер флотационных машин нужно, чтобы в пульпе находились ВП малых размеров. Скорость подъема ВП не зависит от их размеров и нагрузок. Я. Сатуновский

5М34. Обогащение угля для производства электроэнергии. Дженкинс Д., Бут Р. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып. 10. М., Госгортехиздат, 1959, 81—92.—Приведены статистич. данные и описание технологий обогащения угля в Англии применительно к потреблению его электростанциями. И. Богданов

5М35. Соотношение между пористой структурой и обезвоживанием слоя тонкоизмельченного угля. Теј

и к соответ-  
угля. Д. П.  
и. Bauche  
nce dans le  
ge, 1960, 26  
(м.).—Обзор  
те-Кале по-  
Н. Гаприло  
портов угля  
et energ  
на русском  
КХИм, 1960.  
А. Шахов  
омпонента  
ki Jerzy  
skich węgla  
59, 4, № 4.  
—При дроб-  
на в клас-  
Содержание  
м. Кларен  
м. Отмече-  
центробеж-  
атуновский  
обогащени  
ение и бр-  
1959, 74.  
я обогаще-  
И. Б.  
поршневой  
С. Така-  
лей». Вып-  
щен опи-  
тке некла-  
обогащени  
м подвер-  
атич. отс-  
шестель  
точной ма-  
шными э-  
теризует  
аспирени  
ри закры-  
ель из ко-  
й указа-  
подрешет  
астоты по-  
шала в  
из клас-  
вес разд-  
У. Андре  
в Англи  
сб. «Обо-  
гортехиз-  
азделени  
ля изуче-  
пы, раз-  
фактор  
зано, что  
диаметр  
стижении  
позвоани  
чтобы  
Скорост  
рузки.  
уновский  
электро-  
обогащени  
дат, 1958.  
ание тек-  
тельно  
Богданов  
ктуры  
я. Тејі

та Seichi, Yamagata Yoshio, Tachikawa  
Shoichiro. «Korō karaku dasen, Kogyo kagaku zas-  
shi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63,  
№ 3, 508—512, A25—A26 (японск.; рез. англ.).—Уголь-  
ные частицы крупностью 16—28, 28—60, 60—115, 115—  
200 и < 200 меш загружались в ампулу 80 × 20 мм, за-  
ливались водой и затем центрифугировались. Резуль-  
таты представлены в виде графиков зависимости  $q/W$   
от  $r$ , где  $q$  — плотность угольных частиц,  $W$  — остаточ-  
ная влага,  $r$  — средний радиус пор. Ввиду постоянства  
пористости порошков углей, величина  $r$  заменена вели-  
чиной уд. поверхности частиц  $S_0$  и для расчета ее пред-  
ложено ур-ние  $S_0 = 9/\sqrt{d_1 \cdot d_2}$ , где  $d_1$  и  $d_2$  — верхний  
и нижний предел размера сит. Определена, также, за-  
висимость  $W$  от времени обезвоживания. Установле-  
но, что во всех случаях основная часть влаги удаля-  
лась в первые 10 мин. У. Андре

5M36. Зависимость скорости осаждения угольного  
шлама от зернового состава. Romañczyk Ema-  
nuel. Zależność szybkości sedimentacji młłu węglowe-  
go od składu ziarnowego. «Przegl. górń.», 1960, 16, № 3,  
Biol. Główn. Inst. Górń., 11, № 1, 9—12 (польск.).—Ско-  
рость осаждения угольного шлама зависит от содержа-  
ния в нем зерен <0,06 мм. Увеличение содержания  
этой фракции с 30 до 90% вызывает уменьшение ско-  
рости осаждения в 2—4 раза. Применение флокуля-  
ционных средств при критич. конц-ии зерен <0,06 мм  
не ускоряет осаждения шлама. Величины критич.  
конц-ии для разных шламов различны.

А. Сатуновский  
5M37. Влияние добавки химических веществ на  
обезвоживание угольных шламов. Болек М., Грже-  
бачка Я. В сб. «Обогащение и брикетир. углей». Вып.  
12. М., Госгортехиздат, 1959, 12—16.—Приведены ре-  
зультаты опытов в Угольном ин-те в Острове (Чехо-  
словакия) по обезвоживанию угольных шламов при  
фильтрации с добавкой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , карбокси-  
метилцеллюлозы, полиметилметакрилата натрия и дру-  
гих в-в в кол-ве от 0,1 до 3 кг/т осадка. Наблюдалось  
снижение влажности на 1—6%.

А. Сатуновский  
5M38. Осветление мочевой воды на углеобогати-  
тельных фабриках Бельгии. Брюнар Ж., Еделин  
Ф., Льебен П., Льежуа Р. В сб. «Обогащение и  
брикетир. углей». Вып. 13. М., Госгортехиздат, 1960,  
74—83.—Обзорный доклад на III конгрессе по обога-  
щению углей в Бельгии в 1958 г.

А. Сатуновский  
5M39. Механические и водопоглоительные свойства  
брикетов из термообработанного торфа. Вилинс  
Р., Михайлов Ю. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis,  
Izv. AN LatvSSR», 1960, № 4, 90—98.—Из фрезерного  
торфа, подсушенного в среде перегретого водяного па-  
ра под давлением, и торфа с влажностью 93—95%, на-  
гретого в автоклаве под давлением, получены водо-  
устойчивые (не разрушались и не образовывали тре-  
щин после 138 час. пребывания в воде) брикеты с  
прочностью на сжатие 750 кг/см<sup>2</sup>. Т-ра обработки 200—  
250°, давление брикетирования 1200—1300 кг/см<sup>2</sup>, т-ра  
брикетирования 50—75°.

Д. Цикарев  
5M40. Производство брикетов из угольной мелочи  
шахт «Журишка-3» и «Польсавеская-2» в Кузбассе.  
Звездигородский Г. З., Левина Н. И. В сб. «Обогащение и  
брикетир. углей». Вып. 11. М., Госгортехиздат, 1959,  
14—15.—Из смеси (1:1) угольной мелочи (0—13 мм)  
марок Г и Д с добавкой 8% нефтебитума марок III-IV  
при т-ре брикетирования 65—70° и давл. 250 кг/см<sup>2</sup>  
получены термоустойчивые брикеты с сопротивлением  
истиранию 98,8% и сбрасыванию 99,2%.

Д. Цикарев  
5M41. Брикетирование торфа Бучманского торфо-  
бетонного завода с присадкой антрацитового штыба.  
Брежуенко Ф. Ф. В сб. «Обогащение и брикетир.  
углей». Вып. 13. М., Госгортехиздат, 1960, 20—25.—  
Брикетирование торфа с присадкой антрацитового  
штыба (АШ) позволяет рационально использовать по-

следний и повысить производительность торфобрикет-  
ных ф-к на 20—30%. Оптимальные условия прессова-  
ния на штемпельном прессе: крупность сусунок 0—  
3 мм, влажность 12%, подогрев до 70°, состав шихты:  
60% торфа и 40% АШ, давление прессования при вы-  
соте букеля 1,5—2 мм. Я. Сатуновский

5M42. Нагрев угля в аппарате с направленным пе-  
ремещением взвешенного слоя. Эйфельман Е. Я.,  
Ножикский П. Л., Семенов Д. П. «Кокс и хи-  
мия», 1960, № 4, 13—15.—Дано описание целого а-  
ппарата для нагрева измельченных материалов во взве-  
шенном слое с направленным перемещением слоя и  
приведены результаты испытания аппарата на нагре-  
ве газового угля с измельчением ≤ 3 мм в потоке то-  
почных газов с т-рой 420—970°. Т-ра угля при этом  
достигала 180—410°; скорость нагрева угля 100° в 1 сек.  
Выход летучих снизился с 41,7 до 37,7%, а толщина  
пластич. слоя с 16 до 12 мм. Производительность а-  
ппарата, отнесенная к площади щели, составила 22,5 т/м<sup>2</sup>·  
час. Исследования показали пригодность аппарата для  
предварительного нагрева угля перед коксованием.

В. Ермолова  
5M43. Улучшение качества металлургического ко-  
кса шихтовкой углей месторождения Дархэм (Англия).  
Hall D. A., Gordon J. Improvement of metallurgical  
coke quality—some blendings experiments with Dur-  
ham coal. «Gas World», 1960, 151, № 3955, Coking, 56,  
№ 566, 93—100, 102 (англ.).—При коксовании в экспе-  
рим. печи емкостью в 225 кг шихт с добавкой несе-  
кающихся углей с низким выходом летучих (14 и  
20%) и коксовой мелочи (до 20%) получено увеличе-  
ние крупности кокса при снижении его прочности на  
истирание. Увеличение плотности загрузки дости-  
галось добавкой 0,4—0,5% масла; при изменении влаж-  
ности плотность была миним. при 8—10%.

Д. Цикарев  
5M44. Вертикальный смеситель для угольной ших-  
ты. Chocholac M. Svislý míchač uhléne vsázky. «Pa-  
liva», 1960, 40, № 3, 78—80 (чешск.).—Приведены опи-  
сание и схема вертикального смесителя (ВС) для  
угольных шихт. Вес ВС значительно меньше, чем соот-  
ветствующих шнековых смесителей и дезинтегратор-  
ов. Расход энергии при работе ВС 48 кВт.

А. Сатуновский  
5M45. Исследование возможности получения ме-  
таллургического кокса из газовых углей месторожде-  
ний Лупени, Урикани и Вулкан (РНР). I. Устойчи-  
вость указанных углей при дроблении. II. Влияние гра-  
нуляции угля на качество кокса. Blum I., Bolchi  
Fr., Nistor I. Cercetări privind folosirea rațională a  
hulelor de gaz Lupeni, Uricani și Vulcană pentru ob-  
ținerea cocsului metalurgic. I. Rezistența la sfărîmare a  
hulelor de gaz Lupeni, Uricani și Vulcan. II. Cercetări  
privind studiul influenței granulației cărbunilor asupra  
calității cocsului. «Studii și cercetări energ. Acad. RPR»,  
1959, 9, № 2, 221—232; 233—245 (рум.; рез. русск.,  
франц.).—I. Приведены различные схемы дробления  
и распада углей, идущих на коксование, а также дан-  
ные о их гранулометрич. составе после дробления.

II. Исследовано влияние избирательного дробления  
и грануляции углей на качество металлургич. кокса.

Н. Киряченко  
5M46. Основные направления исследований коксо-  
вания в псевдоожиженном слое на опытной станции  
Мариено (Франция) Geoffroy J., Meltzheim C.  
Principal aspects of investigations into fluidised carbo-  
nisation undertaken at the Marienau experimental sta-  
tion. «Indian Constr. News», 1959, 8, № 3, 144—149. Dis-  
cuss., 149—150 (англ.).—В Мариено на 3 типах опы-  
тных установок изучается процесс коксования углей в  
псевдоожиженном слое: одноступенчатый с получением  
газа, смолы и мелкозернистого кокса (МЗК), с авто-  
термич. крекингом с получением только газа и МЗК;  
двухступенчатый с получением низкотемпературной



смолы, газа и МЭК. Производительность установок 1 т/час. МЭК расходуется на добавки в шихты для коксования с грабованием (потребность 100 тыс. г в год), а также для агломерации Fe-руды (потребность 600 тыс. г в год). Приведены цифры выхода продуктов коксования и схемы установок. Д. Цикарев

5M47. О некоторых вопросах технологии производства кокса. Быков А. Н. «Кокс и химия», 1960, № 1, 36

5M48. Влияние добавки длиннопламенного угля на качество металлургического кокса. Stuchlik Vladimír. Vliv příměsí pálavého uhlí na jakost metalurgického koksu. «Paliva», 1960, 40, № 2, 52—56 (чешск.).—Приведены результаты коксования угольных шихт с добавками 2—20% длиннопламенных углей. Качество кокса определено в миком-барабане и на основании микроскопич. анализа. Применение добавок в большинстве случаев не вызывало снижения прочности кокса. Я. Сатуновский

5M49. Распределение основных кристаллических компонентов коксовой смолы в колонне при непрерывной фракционной разгонке смолы. Szuba Jerzy. Rozdział podstawowych składników krystalicznych wysokotemperaturowej smoly węglowej w kolumnie frakcjonującej urządzenia do ciągłej destylacji. «Koks, smola, gaz», 1959, 4, № 4, 190—194 (польск.; рез. русск., англ., нем.).—В процессе непрерывной дистилляции смолы кристаллич. компоненты (КК) ее распределяются в колонне определенным образом. В колонке, на которой разгоняются все основные масла, наблюдаются два максимума содержания КК в точках отбора нафталинового и антраценового масел и минимум в точках отбора карболового и поглотительного масел. Место и кол-во отбора соответствующих масел влияют на выход КК. Резюме автора

5M50. Влияние состава шихты на содержание водорода в коксовом газе. Горовой Г. П., Белгородский М. Л., Большаков Г. И. «Кокс и химия», 1960, № 1, 12—14.—Показано, что применение уточненного Кемеровским коксохим. з-дом метода ВУХИНА лабор. определения выхода хим. продуктов коксования дает результаты, близкие к производственным. Опытами с применением уточненного метода установлено, что содержание Н в коксовом газе (КГ) при самостоятельном коксовании углей зависит от их степени метаморфизма; оно обратно пропорционально выходу летучих, а при коксовании шихт подчиняется правилу аддитивности. Для отдельных марок углей при коксовании содержание Н в КГ (%) найдено: Г 48,5; Ж 50,0—58,3; К 65,1—70,0; СС 58,7—64,3. В. Е.

5M51. Изменение содержания нафталина в коксовом газе в процессе его очистки. Gwiner Halina. Zagadnienie zawartości i usuwania naftalenu z gazu koksowniczego. «Koks, smola, gaz», 1960, 5, № 1, 34—40 (польск.; рез. русск., англ., нем.).—Начальное содержание нафталина (Н) в коксовом газе (КГ) зависит от т-ры коксования и составляет от 0,9 г/м³ при т-ре коксования 800° до 7,4 г/м³ при 1000°. Приведены данные по снижению содержания Н в КГ на пути от коксовой печи до бензольного скруббера и описаны способы выделения Н из коксового газа. Я. Сатуновский

5M52. Перспективы увеличения производства коксового газа и химического сырья для тяжелого органического синтеза методом коксования донецких малометаморфизованных углей. Аронов С. Г., Сект П. Е. В сб. «Комплекс. использование горючих газов Украины. Природн. и пром. газы». Киев, АН УССР, 1960, 223—232.—Приведены сводка эксперим. данных и технико-экономич. расчеты целесообразности среднетемпературного (800°) коксования донецких газовых углей. Из 1 т указанных углей может быть получено 50 кг смолы, 47 кг бензольных углеводородов и 360 м³ газа с содержанием Н₂ 55, СН₄ 25 и этиловых углеводородов 3%. Я. Сатуновский

5M53. Выделение 1,2,4-триметилбензола и его аналогов из сырого бензола.—Ганте, Gangtie, 1960, № 3, 121—124 (кит.).—Выделение 1,2,4-триметилбензола, а также 1,2,3-триметилбензола и гидридена (индана) из фракции тяжелого бензола (160—180°) после очистки от непредельных углеводородов и ректификации проводили путем обработки H₂SO₄ и многократной кристаллизацией полученных сульфокислот и их последующим гидролизом водяным паром. А. Зонитар

5M54. Очистка сырого бензола. Коляндра Л. Я., Горелова Л. З. «Ж. Всес. хим. о-ва» (бывш. Хим. наука и пром-сть), 1960, 5, № 1, 18—27.—Критич. обзор современного состояния очистки сырого бензола в СССР и других странах. Вибл. 401 назв. Д. Цикарев

5M55. Каталитическая гидроочистка фракций сырого бензола под давлением коксового газа. Еру И. Н., Тянге А. А. «Кокс и химия», 1960, № 8, 37—41.—В итоге предварительных опытов по каталитич. гидроочистке бензол-толуол-ксилольной фракции каменноугольного сырого бензола разработан режим процесса и доказана возможность получения значительного эффекта обессеривания. Новой предложенной УХИИом схемой переработки сырого бензола предусматривается после возможно более полного отделения головной фракции выделение узкой бензольной фракции и бензола (I) и сосредоточение в остатке толуол-ксилол-сольвентной фракции (II) со всеми смолообразующими в-вами. Последние выделяются из фракции II в виде полимерных инденкумаронстирольных смол. Фракция I после отмывки ее от H₂S может быть передана для гидрирования с получением конечного продукта—циклогексана необходимой степени чистоты. Таким образом, отпадает необходимость процесса выделения бессернистого бензола. В. Ермолова

5M56. Гидроочистка сырого бензола. Sogabe Y., Shoji K., Suzuki S. «Kory taru, Coal Tar», 1958, 11, № 11, 669—673 (японск.)

5M57. К вопросу очистки сырого бензола силикагелем. Рагузина И. М. «Сб. научн. тр. Томский электромеханич. ин-т инж. ж.-д. трансп.», 1959, 28, 246—256.—Лабораторными исследованиями установлено, что для очистки сырого бензола от непредельных и S-соединений наиболее пригоден мелкопористый силикагель ПСМ Воскресенского хим. комбината. Лучший эффект получается при очистке смеси бензольной, толуольной и ксилольной фракций. В этом случае применение H₂SO₄ является излишним. Оптимальная т-ра очистки 150°. А. Агроскин

5M58. Новая схема переработки антраценовой фракции. Кулешов П. Я., Мовчан А. Т. «Кокс и химия», 1960, № 9, 36—37.—Описана автоматич. центрифуга АГ-1200 с диаметром фильтрующего ротора 1200 мм, успешно эксплуатируемая на Запорожском коксохим. з-де для переработки антраценовой фракции. Центрифуга обеспечивает получение технич. антрацена, удовлетворяющего показателям ГОСТ, и получение удовлетворительного качества отфильтрованного масла. Внедрение новой центрифуги позволило коренным образом изменить схему переработки антраценовой фракции. К преимуществам новой схемы относятся: механизация выгрузки антрацена из центрифуг периодич. действия; значительное упрощение схемы переработки фракции, при котором освобождаются вакуум-фильтры, вакуум-сборники с ловушками, вакуум-насосы, подвесные центрифуги, скребковый транспортер, уменьшается загазованность помещения и пр. Отмечены ряд недостатков центрифуги АГ-1200 и необходимость ее дальнейшего совершенствования. В. Ермолова

5M59. Экстракция фенолов водными растворами метанола. I. Основные закономерности извлечения фенолов водными растворами метанола. Higuchi Kozo, Takeuchi Takao, Osa Tetsuo, Kanetaka Junichi. «Nanpō kēikaisi, J. Fuel Soc. Japan»,

1960, 39, вание пр- продукт равновес фенолов методом случае н z—y, со щевов и не мет 80 вес. %

5M60. применение прирдин и й К. дагается рефлюкс понента. колонне. нейтрал. использ. можност. ажно-пит. зирруется ловыша. прирдин. ство пи. часть со. остается. нительн. торной. нейтрал. кости, и. я. п. д. вие ком. ра при 5M61. масла Ushib «Kory 5M62. Часть 2. 0 mor 1959, 11 1960, № 5M63. соедине minar 552—555 5M64. каменн namil «Kory 5M65. малага тия Я 1960, № габарит ных пе 5M66. термич. спекти тов. К чева цional ЛатвСФ утлей до 22% ботки и обра тами с этой с

его ана-  
1960, № 3,  
бензола, а  
дана) на  
е очистки  
апии про-  
ной кри-  
последу-  
Зонитар  
др Л. Я.  
вш. Хим.  
онтич. об-  
бензола  
Цикарев  
ский сы-  
ру И. И.,  
37—41.—  
ч. гидро-  
каменно-  
м процес-  
тельного  
УХИ. Но  
атрирует  
головой  
и и бен-  
л-ксилол-  
разложе-  
ции П в  
х смол.  
ить пере-  
ного про-  
чистоты.  
цесса вы-  
Ермолова  
gabe Y.  
ag», 1959,

сильна-  
Томский  
1959, 28,  
становле-  
ельных в  
стый сис-  
та. Луч-  
бензол-  
от слут-  
оптималь-  
Агроскин  
цевеновой  
«Кокс и  
ич. цен-  
ротора  
рожском  
й фрак-  
техния.  
ОСТ, и  
фильтро-  
позволи-  
работка  
вой схе-  
дена из  
е упро-  
котором  
ники с  
рифуги,  
авность  
центри-  
усовер-  
ермолова  
гворами  
печения  
guchi  
Капе-  
Japan),

1960, 39, № 393, 33—41 (японск.; рез. англ.).—Исследо-  
вание проведено на фенолах каменноугольных смол и  
продуктов гидрирования угля. Определены константы  
равновесия и селективность в отношении отдельных  
фенолов. Установлено, что наиболее рациональным  
методом оценки селективности являются в данном  
случае не трехугольные диаграммы Гиббса, а графики  
 $x-y$ , сопоставляемые по кривым растворимости фе-  
нолов и нейтр. масел. Оптимальное весовое содержа-  
ние метанола в воде составляет 60—70, а не 70—  
80 вес.%, как это указывалось в литературе.

У. Андрес  
5M60. Работа аммиачно-пиридинового агрегата с  
применением в качестве рефлюкса сепараторной воды  
пиридиновой установки. Петренко Д. С., Стеб-  
лий К. Т. «Кокс и химия», 1960, № 9, 31—33.—Пред-  
лагается подавать на аммиачную колонну в качестве  
рефлюкса сепараторную воду, богатую летучими ком-  
понентами. Эти компоненты, отгоняясь в аммиачной  
колонне, обогащают пары аммиака, поступающие в  
нейтрализатор. В результате, более рационально  
используются ресурсы аммиака и представляется воз-  
можность выключения дефлегматоров из схемы амми-  
ачно-пиридиновой установки. Наряду с этим стабили-  
зируется технологич. режим пиридиновой установки:  
повышается ее производительность, снижаются потери  
пиридина с отработанным р-ром и улучшается каче-  
ство пиридиновых оснований, так как значительная  
часть содержащихся в надсмольной воде нейтр. масел  
остается в колонне и в нейтрализатор поступает срав-  
нительно чистые пары аммиака. При выводе сепара-  
торной воды на колонну водн. баланс сатуратора и  
нейтрализатора облегчается. Уменьшается кол-во жид-  
кости, перерабатываемой последним, и повышается  
к. п. д. его. Следует отметить, что агрессивное дей-  
ствие компонентов в р-рах нейтрализатора и сатура-  
тора при предлагаемой схеме снижается. В. Ермолова

5M61. Каталитическая гидроочистка антраценового  
масла под высоким давлением. Ando Shingo,  
Ushiba Toshisuke, Imagire Yoshiyuki.  
«Koryu taru, Coal Tar», 1959, 11, № 10, 611—617 (японск.).

5M62. Производство прессованного нафталина.  
Часть 2. Yasunaga K., Manabe T., Ohara M.,  
Omori K., Takahashi T. «Koryu taru, Coal Tar»,  
1959, 11, № 8, 478—480 (японск.).—Часть 1 см. РЖХим,  
1960, № 17, 70886.

5M63. Процесс деалкилирования ароматических  
соединений. Tsuchiya A., Hashimoto A., To-  
minaga H. «Koryu taru, Coal Tar», 1959, 11, № 9,  
552—555 (японск.).

5M64. Исследование примесей в сырых фенолах  
каменноугольной смолы. Fukunaga Shūzō, Mi-  
namikawa Kazutoshi, Tanaka Shigeyuki.  
«Koryu taru, Coal Tar», 1959, 11, № 8, 469—477 (японск.).

5M65. Укоренный разогрев ширококамерных  
малогабаритных диначовых коксовых печей. Боло-  
тин Я. С., Надгольный В. Ф. «Кокс и химия»,  
1960, № 2, 31—33.—Описан опыт разогрева новой мало-  
габаритной ширококамерной диначовой батареи коксо-  
вых печей на Калининградском коксогазовом заводе.

В. Ермолова  
5M66. Технологическая схема переработки смол  
термического разложения бурых углей Украины и пер-  
спективы использования получаемых при этом продук-  
тов. Кузнецов В. И., Говорова Р. П., Фадее-  
чева А. Г., Кигель Т. Б. В сб. «Новые методы ра-  
циональн. использования местн. топлив». Рига, АН  
ЛатвССР, 1959, 291—306.—При полукоксании бурых  
углей Днепровского бассейна можно получить от 12  
до 22% смолы. Разработанная авторами схема перера-  
ботки смолы основывается на разгонке ее на фракции  
и обработке фракций соответствующими хим. реаген-  
тами с целью навлечения ценных компонентов. По  
этой схеме получено (в вес.% на смолу): бензина 6,

дизельного топлива 35, фенолов 10, пиридина 5, ко-  
тельного топлива 10—12, пека 22 и ряд других про-  
дуктов.

А. Агроскин  
5M67. Исследование термического разложения си-  
бирских углей термографическим методом. Пиотух  
Ю. Н. «Изв. Сибирск. отд.». АН СССР, 1960, № 3, 11—  
16.—Изучено 13 марок углей (У) различной степени  
метаморфизма. При расфировке термограмм исполь-  
зованы данные хим. анализа и термич. разложения У  
в стальной реторте. Показано, что процесс разложения  
протекает в основном в две стадии с максимумами при  
t-рах 350—400° и 550—650°. В случае У аналогичная стадия  
метаморфизма преобладает процесс разложения при  
350—450°, а У, бедных летучими, при 550—650°.

Я. Сатуновский  
5M68. Полукоксование твердых топлив в Италии.  
Padovani C. Note sulla distillazione a bassa tempe-  
ratura di combustibili solidi italiani. «Riv. combust.»,  
1960, 14, № 6, 437—450 (итал.; рез. англ., франц.,  
нем.).—Дан обзор основных технологич. и экономич.  
характеристик процесса полукоксования (ПК), указа-  
но на селективность процесса, делающую необходи-  
мым проведение предварительных исследований для  
каждого угля в отдельности, уделяя особое внимание  
выходу и качеству как кокса, так и получающейся смолы.  
Приведены характеристики и результаты ПК 12  
различных итальянских углей, на основании чего де-  
лается вывод, что ПК большинства итальянских углей  
в промышленном масштабе сильно затруднено благо-  
даря высокому содержанию в них негорючих ком-  
понентов, концентрирующихся в полукоксе (за исклю-  
чением некоторых смолистых углей из Вальдарно и из  
Сардинии). Коксовый газ имеет низкую теплотвор-  
ность благодаря высокому содержанию CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S и  
может лишь применяться для обогрева коксовых бата-  
рей. Смолы ПК могут быть разделены на 3 типа:  
а) парафинистые, 2) кислые, 3) сернистые. Образова-  
ние их зависит от типа применяемого угля. Кислые  
смолы могут быть переработаны каталитич. гидроге-  
низацией с образованием значительных выходов аро-  
матич. углеводородов. Гидрогенизация сернистых смол  
требует большого расхода водорода и затруднительна  
в промышленном масштабе ввиду высокого содержа-  
ния в них битума и азотистых соединений. Результа-  
ты коксования различных углей и гидрогенизации  
смол приведены в виде таблиц.

В. Шекин  
5M69. Высокоскоростное полукоксование торфа  
на экспериментальной установке с применением газо-  
вого теплоносителя. Лалушенок Ю., Байра В.,  
Далбиньш Я. «LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis. Изв.  
АН ЛатвССР», 1960, № 3, 127—134 (рез. лат.).—Приве-  
дены результаты высокоскоростного полукоксования  
с водяным паром фрезерного торфа на эксперим. уста-  
новке. При 450° и соотношении торф: пар 1:8 тепло-  
творность газа > 3000 ккал/м<sup>3</sup>; при соотношении  
1:12 получается меньшее кол-во газа с пониженной  
калорийностью. Выход газа при указанных соотноше-  
ниях составлял 11,1 и 9,6% от органич. массы торфа.

Я. Сатуновский  
5M70. Опытная установка для получения бытового  
кокса в печи с движущейся решеткой. Gopal Rao  
S., Mookherjee M. K., Das Gupta M., Das  
Gupta S. K., Lahiri A. Pilot plant studies on the  
production of soft coke by a travelling-grate stoker car-  
bonizer. «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, A19, № 1,  
26—31 (англ.).—Описание установки в Ялгора (Индия)  
по получению кокса для бытового потребления. Про-  
цесс коксования проводится за счет тепла, получаемо-  
го сжиганием выделявшихся летучих продуктов кок-  
сования регулируемым кол-вом воздуха, поступающего  
под решетку. Изучено влияние на выход и качество  
кокса скорости движения решетки, толщины слоя угля  
на решетке, отношения воздух:уголь, пропускной  
способности установки. Установлена максим. произво-

дательность, отвечающая 200 кг/час на 1 м<sup>2</sup> активной поверхности решетки с выходом кокса 75–80% при весовом отношении воздух:уголь = 4,5. Содержание летучих в коксе 6–9%. В опытах применялся промпродукт с выходом летучих 24% и зольностью 32%. Приводятся экономич. показатели работы установки при производительностью 50 т/сутки.

**5M71. Пористая структура полукоксов и коксов.** Cameron A., Stacy W. O. The pore structure of chars and cokes. «Austral. J. Appl. Sci.», 1959, 10, № 4, 449–457 (англ.).—В развитие предыдущих работ о пористой структуре твердых продуктов обуглероживания каменных углей изучены изменения пористой структуры остатков сухой перегонки бурых углей при t-рах от 400 до 900°. Продолжено изучение структуры полукоксов и коксов, полученных нагреванием бурых углей в течение 1 часа при t-рах 400–900° в атмосфере N<sub>2</sub>. Пористость определялась путем измерения плотности, поверхности и пенетрации Hg. Установлено наличие в коксовых остатках макро- и микропор различных размеров за исключением пор размером от 250 до 40 Å. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 22, 797/3.

**5M72. Повышение выхода смолы в печах Лурги.** Линь Тянь-жань. «Шию лянчжи, Shiyou lianzhi», 1959, № 22, 17–20 (кит.).—При полукоксовании углей или сланцев в печах Лурги повышение однородности кусков топлива в шихте, степени его измельчения и улучшения системы охлаждения позволили повысить выход смолы до 92% от ретортного.

**5M73. Изучение химического состава смеси фенолов смолы полукоксования черемуховских углей методом винилирования и ректификации.** Калабина А. В., Чистякова Г. Г. «Изв. Физ.-хим. н.-и. ин-та при Иркутском ун-те», 1959, 4, № 2, 203–224.—Выделенные из смолы полукоксования углей фенолы (Ф) были переведены при действии C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (давл. 10–12 ат, t-ра 200–250°) в присутствии КОН в виниловые эфиры Ф и последние были подвергнуты ректификации и идентификации путем гидрогенизации, гидролиза и получения арилгликолевых к-т. Дан перечень выделенных индивидуальных Ф.

**5M74. Переработка асфальтовых каменноугольных смол гидрокрекингом при средних давлениях (способ Bapra).** BIRTHLER Richard, Károlyi Josef. Neuer Weg zum Abbau hochasphalthaltiger Teere im Mitteldruckgebiet. (Das Varga-Verfahren). «Freiberger Forschungsh.», 1960, A, № 131, 31–50. Diskuss., 50–53 (нем.).—Описание опытов на установке в Петфордо (ВНР) по гидрокрекингу при 430° и парц. давлении N<sub>2</sub> 60–80 ат на разных катализаторах буроугольных смол из Лаухаммера и Бёлена (ГДР) и каменноугольной из Фу-Сен (КНР) с содержанием асфальтовых в-в 8–13%. Исходное сырье разбавляли средней фракцией смолы или гидрогенизата в отношении 1:1 и выше. Получен выход светлых продуктов 72–85%. Асфальтовые в-ва при этом подвергались крекингу на 75–90% с образованием легких продуктов и кокса, который осаждался на катализаторе и удалялся с последним из реактора.

**5M75. Применение колонн с тарелками решетчатого типа на установках для полукоксования.** Сунь Юань-цзюнь. «Шию лянчжи, Shiyou lianzhi», 1959, № 15, 10–13 (кит.).—Рассмотрены вопросы гидродинамики колонн с тарелками решетчатого типа, а также их применение в качестве прямых холодильников и использование в установках для улавливания газового бензина. Также приведены некоторые эксперим. данные, характеризующие работу указанных колонн.

**5M76. О некоторых физико-химических показателях сланца карстовых нарушений в Эстонском сланцевом бассейне.** Алумяэ Т. Е. В сб. «Горючие слан-

цы. Вып. 3». Таллин, 1959, 15–20 (рез. эст., нем.).—Сланец из зон карстовых нарушений подвергался в подземных условиях значительному окислению, что привело к снижению выхода смолы до 37,7% от веса органич. массы, вместо 66–67% у неокисленного сланца.

**5M77. О низкотемпературном разложении сланца-кукерита.** Риккен Ю. Т. В сб. «Горючие сланцы. Вып. 3». Таллин, 1959, 31–38 (рез. эст., нем.).—Проведены опыты термич. разложения керогена сланца в интервале t-р 200–350° с определением выхода летучих смол и битума.

**5M78. О содержании 3,4-бензпирена в генераторной смоле из эстонских сланцев.** Горталум Г. М. В сб. «Toohug. küsimusi Eesti NSV põlevkivitööstuses. Voipr. гигиены труда в сланц. пром-сти Эст. ССР. 3». Таллин, 1958, 159–164 (рез. эст.).—Методом люминесцентно-спектрального анализа в легкой, средней и тяжелой смоле комбината «Кохтла-Ярве» найдено содержание 3,4-бензпирена соответственно 0,0015, 0,02 и 0,041%.

**5M79. Исследование выделения двухатомных фенолов низкопроцентными водными растворами метанола из фракции сланцевой смолы.** Раудсеп Х. Т., Трапидо Л. С. «Talline poliüteh. inst. toimetised, Tr. Таллинск. политех. ин-та», 1959, A, № 165, 83–94.—Показана возможность выделения двухатомных фенолов (ДФ) из фракции с т. кип. 76–337°. При одноступенчатом экстрагировании ее 25%-ным p-ром CH<sub>3</sub>OH экстракт характеризуется высоким содержанием ДФ, но выход его 0,9–1,42% от исходной фракции. Экстрагирование 45%-ным p-ром при соотношении p-рителя:сырье 1,5:1 позволяет извлечь 4,15% смеси фенолов с содержанием ДФ ~50%.

**5M80. Хлорирование сланцевых смол с целью увеличения их фунгицидной токсичности.** Шалтыко Г. Е. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 5, 1229–1232.—Проведено хлорирование фракций 275–320° тоннельной, генераторной и камерной сланцевых смол пропусканием Cl<sub>2</sub> при 50–120° в течение 2,5–3 час. через 50%-ные p-ры фракций в CCl<sub>4</sub>. Пропитка продуктами хлорирования древесины показала увеличение токсичности в 2–5 раз.

**5M81. О химическом составе высококипящих фракций смолы камерных печей.** Каск Р. А., Мэлдер Л. И. «Talline poliüteh. inst. toimetised, Tr. Таллинск. политех. ин-та», 1959, A, № 165, 103–111.—Выделенный из смолы лек (т. размягч. 37°) был подвергнут мол. дистилляции и хроматографии. разделение на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основную часть пека (72,4%) составили O-, S- и N-соединения. Ароматич. углеводороды с 3 и 4 циклами 19,5%.

**5M82. Исследование свойств дегтя из горючих сланцев Конго.** Mertens de Wilmars E. Considérations sur la nature des huiles des schistes bitumineux du Congo. «Bull. séances. Acad. roy. sci. Outre-Mer (ex. Bull. séances. Acad. roy. sci. colon.)», 1959, 5, № 6, 1441–1450 (франц.).—Сланцевый деготь, выделенный при полукоксовании сланца в вертикальной трубчатой печи с внешним обогревом (в Швеции) с выходом 6,8–10,8 вес. % от сухого сланца, имел d<sub>4</sub><sup>18</sup> 0,854–0,857. Проведенное исследование свойств этого дегтя и его разгонка показали, что исследованный деготь может служить сырьем для получения бензинов.

**5M83. Химическая переработка сланцевой газовой бензина.** Исагулянц В. И., Бриль Н. Е. «Тр. Моск. ин-т нефтехим. и газ. пром-сти», 1960, вып. 28, 157–160.—Изучалась возможность применения фракции 150–200° (d 20° 0,797, броуновое число 80, ангильная точка 26,5°; содержание олефинов ~73%, n-алкановая точка 27,5%) в качестве алкилирующего агента фенола в присутствии различных кислот катализаторов, как

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>. Выход алкилированных газовых 7,8–8,0%, 27–52%, 72%.

**5M84. Исследование свойств сланцевой смолы.** Kellpea gas till. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M85. Лесничество в Японии.** J. Japan C.

**5M86. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M87. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M88. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M89. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M90. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной

**5M91. Идентификация сланцевой смолы.** Iida S. «Sven. Stockholm. o произ-в Западной



$H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  при т-рах 35—140° в течение 4—8 час. Выход алкилфенолов, в основном октил- и нонилпроизводных (с мол. в. 215—271; содержание ОН-групп 7,8—8,0%), составлял на первых двух катализаторах 27—52%, а на катализаторах, содержащих  $BF_3$ , 56—72%.

**5M84.** Развитие газовой промышленности в Европе. Kjellström P. O. Utvecklingen inom den europeiska gasindustrin och ECE:s arbete i anslutning här till. (Svenska gasverksfören. årsbok, 1959. Arg. 36. Stockholm, 1959, 9—17 (шведск.).—Приведены данные о произ-ве городского газа (4200 ккал/м³) в ряде стран Западной Европы за последние годы. Н. Богданов

**5M85.** О развитии предприятий газовой промышленности в Японии. Shimoi S. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 10, 29—33 (японск.).

**5M86.** Сырье для производства городского газа. Iida Suetoshi. «Нэйрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan», 1959, 38, № 390, 632—637 (японск.; рез. англ.).—По экономич. подсчетам автора каменный уголь может служить в будущем сырьем для произ-ва городского газа (ГГ) лишь при условии, что получаемый при этом кокс будет потребляться черной металлургией. Газификация низкосортных углей под давлением по способу Лурги представляет интерес для развития национальной экономики Японии, но связана с рядом трудностей. Наиболее эффективным источником сырья для произ-ва ГГ являются сжиженные нефтяные газы, которые могут транспортироваться в охлажд. состоянии в танкерах. А. Шахов

**5M87.** «Сумитомо-процесс» газификации угля. Tanigawa Toshio, Karato Yoshiichi. Coal gasification—Sumitomo process. «Chem. Engng Progr.», 1960, 56, № 8, 66—70 (англ.).—По описываемой технологии, схеме установки поток предварительно подготовленной смеси измельченного угля и паро-кислородного дутья по четырем тангенциально установленным фурмам подается в нижнюю конусную часть газогенератора (Г), перемещаясь по Г спирально снизу вверх; выход паро-газовых продуктов процесса в центре верхнего свода Г через окруженный водяной рубашкой патрубок; жидкий плак стекает через отверстие в нижней конусной части Г по орошаемому водой патрубку и направляется в заполненную водой ванну, откуда скребковым транспортом удаляется в шлакобункорик. Высота Г 3 м; его диаметр: цилиндр, части 2 м, внизу конусной части 1,5 м; внутри Г футерован кирпичами из карбида кремния. Паро-газовые продукты газификации проходят систему бойлеров, теплообменных пароперегревателей, холодильников и пылеочистных устройств. Для понижения т-ры плавления золы к исходному углю добавляют флюсы—окислы Fe. На установке газифицировалось четыре сорта неспекающихся углей состава (вес.%): влаги 1,5—3,8; летучих в-в 33,0—35,5; золы 21,4—29,9 с т. пл. 1180—1450° (до введения флюса); частицы угля диам. 0,32 мм; флюса вводилось 5% от веса угля. Показатели процесса (по одному из балансовых опытов): производительность Г по сырью углю 1910 кг/час; часовой расход  $O_2$  980 м³, перегретого водяного пара 626 кг; выход газа 3120 м³ или 1630 м³/кг исходного угля; состав газа (об.%):  $CO_2$  12,4;  $CO$  52,4;  $H_2$  33,0;  $CH_4$  + высшие 0,5;  $O_2$  0,2;  $N_2$  2,4; теплотворность 2611 ккал/м³. Т-ра выходящего из Г газа 1255°. Степень разложения  $H_2O$  в процессе (включая  $H_2O$  угля) 36,5%. Термич. к.п.д. процесса (тепло сгорания полученного газа по отношению к углю) 75,9%. Выход жидкого плака (по отношению к золе угля) 70,3%. Содержание пыли в газе (г/м³): при выходе из Г 69, после очистки 0,010. Отмечено, что в 1956 г. установка проработала 3000 час. с суточной производительностью 50 т угля; процесс полностью автоматизирован. К. З.

**5M88.** О каталитическом воздействии на процесс газификации в кипящем слое. Кислых В. И., Шигаков Н. В. «Газ. пром-сть», 1960, № 8, 15—19.—Лабораторные опыты по газификации топлива в «кипящем» слое на паро-кислородном дутье были проведены с древесным углем марки БАУ; в качестве катализаторов были использованы  $NaCl$ ,  $Fe(CO)_5$ , 50%  $Fe_2O_3$  + 50%  $CuCl_2$ ,  $K_2CO_3$ . Показано, что  $NaCl$  оказался наиболее эффективным катализатором; его введение в кол-ве 3—5% от веса угля дает максим. повышение скорости газификации и степени разложения водяного пара; с повышением т-ры процесса каталитич. влияние  $NaCl$  уменьшается, но и при 850° оно еще значительно. Сделан вывод, что введение катализаторов создает перспективы значительного повышения производительности газогенераторов, повышения степени использования водяного пара и расширения гаммы углей, применимых для газификации в «кипящем» слое; оптимальные кол-ва добавляемого катализатора и размеры его частиц должны устанавливаться опытным путем. К. З.

**5M89.** Материалы по эксплуатации установки для газификации твердого топлива в псевдоожиженном слое. Murata S. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 12, 31—34 (японск.).

**5M90.** О перспективах применения пылевидного топлива для производства технологического и отопительного газа. Каширский В. Г. «Уч. зап. Саратовск. ун-та», 1959, 71, 81—85.—Анализом проведенных исследований показана возможность применения различных видов твердого топлива для получения синтез-газов и высококалорийного отопительного газа путем пиролиза пылевидного топлива в трубчатых реакторах с внешним обогревом. Установлено, что при высокоскоростном пиролизе пылевидного топлива имеет место исчерпывающее разложение смолы и увеличение выхода ароматизированного газового бензина. Библ. 10 назв. Г. Марголина

**5M91.** Улавливание химических продуктов при газификации торфа. Сасим А. С. «Газ. пром-сть», 1960, № 8, 19—23.—Сообщаются результаты опытов по конденсации и улавливанию продуктов из газа торфяной газогенераторной станции; смонтированная лаборатор. установка на станции последовательно включала: ловушку для улавливания конденсата, электрофильтр и два скруббера с необходимыми сборниками, насосами, газодувкой и измерительными приборами; опыты вели при различных температурных режимах улавливающей аппаратуры. Найдено распределение выделяемых из газа смолы, воды и водорастворимых соединений по отдельным аппаратам в зависимости от температурного режима их работы. При т-ре, близкой к точке росы водяных паров, в электрофильтре осаждаются основная масса смолы и значительное кол-во уксусной к-ты и летучих фенолов, которые отделяются от смолы с подомольной водой; при т-ре выше точки росы водорастворимые соединения улавливаются водой в незначительном кол-ве. Промывка газа водой не обеспечивает полного улавливания свободного аммиака. Азотистые основания могут быть полностью уловлены промывкой обессмоленного газа серной кислотой. К. З.

**5M92.** Промышленный опыт устранения токсичности городского газа. Jordi F. Une année d'expérience sur la détoxification du gaz. Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1960, 40, № 3, 49—58. Discuss., 58—59 (франц.).—Сообщаются данные по эксплуатации пущенной в 1958 г. на газовом з-де в Швейцарии установки по каталитич. конверсии, содержащейся в газе  $CO$  водяным паром. Во избежание отравления  $Mn$ -катализатора содержащимися в газе окислами азота и кислородом, в схему очистки введена предварительная контактная обработка газа медью или спец. катализатором Лурги, снизившая со-

удержание окислов азота с 0,6 до 0,01 см<sup>3</sup>/нм<sup>3</sup>. Конверсия СО производится при 350°; ее содержание с 11—12 снижено до ~1%. Одновременно снижается содержание органики. S с 14,5 до 2,26 и HCN с 2,18 до 0,31 г/100 нм<sup>3</sup>; конц-ия Н<sub>2</sub> возрастает с 46,1 до 54,3% СН<sub>4</sub> — с 19,1 до 21% и СО<sub>2</sub> с 2,1 до 8,5%; теплота сгорания высшая изменилась с 4168 до 4200 ккал/нм<sup>3</sup>, а низшая осталась практически неизменной (3710 ккал/нм<sup>3</sup>). Приведены тепловой баланс процесса, данные о потреблении конвертированного газа и экономич. показатель з-да, имеющего производительность ~50 млн. м<sup>3</sup>/год.

Н. Гаврилов

**5M93. Производство и использование горючих газов с точки зрения сохранения чистоты воздуха.** Pichler Helmut. Gaserzeugung und Gasverwendung im Hinblick auf die Reinhaltung der Luft. «Gas- und Wasserfach», 1960, 101, № 27, 681—687. Diskuss., 687—688 (нем.).—Неотложность решения проблемы сохранения чистоты воздуха в промышленных центрах иллюстрируется примерами загрязнений воздуха дымом и окислами S в Лондоне, Питсбурге и Лос-Анжелесе, а также данными по вредности СО для человека и SO<sub>2</sub> для растений. Рассмотрены основные причины выделения пыли и вредных газов при произ-ве газа и указаны мероприятия для их ослабления. Отмечены способы борьбы с выделениями сажи и SO<sub>2</sub> при получении газа из нефтепродуктов и необходимость разработки предохранительных мер при содержании в нефти V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Приведены данные по конц-иям SO<sub>2</sub> в дымовых газах при сжигании разных топлив с указанием на преимущества природного газа. Отмечены мероприятия, проводимые в СССР, а также в других странах, по борьбе с загрязнением воздуха и необходимость развития н.-и. работ по борьбе с загрязнениями воздуха на коксохим., газовых и нефтеперерабатывающих з-дах. Библ. 23 назв.

Б. Мокршанский

**5M94. О выравнивании графиков городского и промышленного потребления газа в ГДР.** Kiesel H. Die Leistungssteigerung von Gasverteilungsanlagen. «Energietechnik», 1960, 10, № 7, 284—288 (нем.).—В связи с планируемым развитием газоснабжения городов ГДР составлены перспективные графики (годовые и суточные) газопотребления с выявлением мероприятий, требуемых для выравнивания этих графиков. Составленные графики рекомендуются использовать при сооружении новых и реконструкции существующих газораспределительных сетей.

К. З.

**5M95. Параметр безопасности для газо-воздушных смесей.** Wilk Zdzisław. Współczynnik zabezpieczenia przed eksplozją gazu. «Nafta (Polska)», 1960, 16, № 5, 133—138 (польск.).—В целях облегчения условий современного предупреждения образования взрывоопасных газо-воздушных или газо-кислородных смесей предложено определять высший и низший параметры безопасности; первый из них является отношением конц-ии газа в воздухе (или O<sub>2</sub>) к высшему пределу взрываемости данного газа; второй — отношением низшего предела взрываемости к конц-ии газа. На примерах показано определение этих параметров и их значение в практике.

К. З.

**5M96. Об улучшении работы газовых счетчиков.** «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 11, 62—50 (японск.)

**5M97. «Пирокор» как элемент термо-каталитической системы сжигания газа.** Weiss Gerhart. «Pyrocore» offers new concept in gas combustion. «Industr. GAS (USA)», 1960, 38, № 11, 12—14 (англ.).—«Пирокор» — термо-каталитич. реактор, основанный на поддержании устойчивого горения газо-воздушной смеси путем направления теплового потока из зоны р-ции в расположенный под ней каталитически активный слой; реактор представляет собой пористую трубку длиной 0,3 м и diam. 25 мм с накаливаемой до 1100° поверхность при теплоплотности 525 000 ккал/м<sup>2</sup> час, один ко-

нец которой закрыт, а в другой нагнетается под небольшим давлением смесь газообразного топлива с воздухом, проникающая сквозь поры. Зажигание — электрическое. Р-ция протекает на наружной поверхности реактора с комбинированным эффектом лучеиспускания и конвекции. Дан разрез камеры горения с помещенным в нее «Пирокором». Отмечены области применения указанных реакторов и достигаемые при этом удобства и преимущества.

Б. М.

**5M98. Производство городского газа методом неполного сжигания природного газа.** Kimura K., Takigawa K. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 9, 65—61 (японск.)

**5M99. Научно-исследовательский институт химии угля Компании Хоккайдо Танко Кисэн Кабусики Кайси.** «Кэмикару эйдзиняирингу», 1960, 5, № 1, 40—47 (японск.)

**5M100. Характеристики углерода при высоких температурах.** Midzushima Sanchi. «Tanco, Carbons», 1959, 7, № 3, 70—73 (японск.).—Приведены данные о механич. прочности, электрич. сопротивлении, упрочности паров и теплоте сублимации углерода при т-рах до 2500°.

И. Б.

**5M101. Применение окисления в процессах переработки углей.** Zieliński Henryk. Procesy utleniania w chemicznej przeróbce węgla. «Koks, smoła, gaz», 1959, 4, № 4, 172—186 (польск.; рез. русск., англ. нем.).—Обзор. Библ. 83 назв.

**5M102. Растворение богатого витреном угля в антраценовом масле при высоких давлениях.** Srinivasan S. R., Basak N. G., Lahiri A. Pressure extraction of vitrain-rich coal with anthracene oil. «J. Sci. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 1, B10—B15 (англ.).—Витреновая фракция угля месторождения Рангитани (Индия), выделенная с уд. в. 1,29 с помощью тяжелой жидкости, была измельчена до 200 меш и растворена в антраценовом масле (600 г на 100 г угля) при нагревании в атмосфере N<sub>2</sub> в течение 4 час. при 350° и рабочих давл. 22—230 ат. При давл. 40 ат и выхл. выход экстракта достигал 88—92% с зольностью 0,08—0,1%.

Н. Гаврилов

**5M103. Очистка газа коксовых печей от цианистого водорода.** Aoki I., Ozaki T., Ogasawara T. «Kagaku kogé, Chem. Ind. (Japan)», 1960, 11, № 3, 248—255 (японск.)

**5M104. Применение погружной горелки для выравнивания высококонцентрированных растворов агрессивных веществ.** Лазорин С. Н. «Кокс и химия», 1960, № 9, 38—41.—К числу указанных р-ров в первую очередь относятся отработанные р-ры мыльняково-содовых сероочисток, пужающиеся в упаривании перед обезвреживанием и окончательной ликвидацией. Отмечая ряд недостатков различных систем паровых выпарок, автор предлагает применять для этой цели погружную горелку, отличающуюся компактностью и высоким к.п.д. Приводятся основные принципы расчета горелки и рекомендуется схема выпарной установки с применением погружной горелки.

В. Ермолов

**5M105. О расширении использования экибастуских углей.** Резняков А. Б. «КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. AN KazССР», 1960, № 3, 34—36 (рез. каз.).—Рассмотрен опыт сжигания экибастуских углей (ЭУ) в топках электростанций. Установлено технич. возможность и экономич. эффективность сжигания ЭУ при условии соблюдения оптимальных режимных параметров (нагрузка котлов, режим сжигания, тонкость помола). Показана целесообразность перевода электростанций Караганды на сжигание ЭУ, что лишь по одной КарГРЭС-1 может дать ежегодную экономию порядка 70 млн. рублей.

А. Шахов

**5M106. Теоретический анализ сжигания угольных шариков в газовом потоке.** Kikkawa Shinzo. «Доси сёгаку кайси, Doshisha kogaku kaishi, Doshishi

Engng Res. (англ.).—Топках, что в соответствии с теорией частиц. Формировано, что O<sub>2</sub> с по-

5M107.

Koizumi

сую, Трав

734—759

диффузии

пористости

описывае

тиц знач

на по с

частиц м

пылевид

примене

от так

видного

возраста

5M108.

мысленн

«Танкон

(японск)

5M109.

ванных

установ

fold J.

automat

industr

1960, 30

несколь

примен

5M110.

тельные

R. A. O.

domesti

(англ.).

гах не

в пред

ходится

ливе S

в кокс

В одно

SO<sub>2</sub> на

но, что

содерж

30 ± 5

5M111.

его со

roelem

uhlie»,

(англ.).

Н в т

15 мг.

пользу

48 ми

5M112.

исслед

А. И.,

и тех

5M113.

псевд

differe

270—2

метод

заклю

инерт

34 х

Engng Rev., 1959, 10, № 3—4, 96—108 (японск.; рез. англ.).—Теоретический анализ проведен при допущении, что р-ция на поверхности твердой частицы идет в соответствии с ур-нием  $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 97,2 \text{ кал/моль}$ , конц-ия  $CO_2$  в пограничном слое остается постоянной, частицы на протяжении всего времени остаются сферич. формы. Задача решена для ряда конц-ий  $O_2$ . Найдено, что скорость горения пропорциональна конц-ии  $O_2$  с поправочным множителем 1/1,17. У. Андрес

5M107. Скорость горения пористых частиц угля. Koizumi Mutsuo. «Нихон кикай гаккай ромбунсю», Trans. Japan. Soc. Mech. Engrs., 1960, 26, № 165, 754—759 (японск.; рез. англ.).—С учетом внутренней диффузии рассмотрена скорость горения (СГ) внутри пористых частиц угля и выведены расчетные ф-лы, описывающие СГ гранулированного топлива. Для частиц значительного размера СГ может быть рассчитана по скорости поверхностного процесса, однако для частиц малого размера, применяемых при сжигании пылевидного топлива, СГ должна рассчитываться с применением указанных выше ф-л, которые описывают также факт почти полной независимости СГ пылевидного топлива от размера его частиц и значительное возрастание СГ с повышением температуры. В. Щекин

5M108. Об использовании каменного угля в промышленности. Газификация. Иман Нисабуро. «Танкэн, J. Coal Res. Inst.», 1959, 10, № 6, 166—168 (японск.).

5M109. Успехи в области создания герметизированных автоматических малогабаритных котельных установок для сжигания каменного угля. Rose Harold J., Garvey James R. Development of clean, automatic bituminous-coal-burning equipment of small industrial and residential capacities. «Smokeless Air», 1960, 30, № 113, 217—220 (англ.).—Краткое описание нескольких типов такого рода котельных установок, применяющихся в США. У. Андрес

5M110. Окислы серы в дымовых газах домовых котельных, работающих на коксе. Marsden D., Mott R. A. Oxides of sulphur in the flue gases of a coke-fired domestic boiler. «J. Inst. Fuels», 1960, 33, № 233, 267—270 (англ.).—Найдено, что содержание  $SO_2$  в дымовых газах не зависит от содержания S в коксе и колеблется в пределах  $7,4 \pm 1,8$  ч. на 1 млн. Содержание  $SO_2$  находится в прямой зависимости от содержания S в топливе S. Оно составляло 0,0349% при содержании S в коксе 0,58% и 0,1205% при содержании S 1,69%. В одном из балансов, охватывающем 99% S, в виде  $SO_2$  найдено 0,8%,  $SO_2$  95%, в золе 2,9%. Установлено, что влажность кокса практически не влияет на содержание в газе  $NH_3$ ; оно сохраняется на уровне  $30 \pm 5$  ч. на 1 млн. С. Розенфельд

5M111. Элементарный полумикроанализ топлива и его составных частей. Gardelka Karel. Semimikroelementární analýza paliv a jejich součástí. «Ropa a uhlí», 1960, 2, № 4, 109—111 (чешск.; рез. русск., англ.).—Описывается установка для определения C и H в топливах и их компонентах с навеской 10—15 мг. В качестве окислительного катализатора используется  $AgMnO_4$ . Определение продолжается 48 мин. У. Андрес

5M112. Применение термографического анализа к исследованию углей зоны окисления. Хрисанфова А. И., Соболева Г. Н., Семендеев Б. В. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 4, 33—39

5M113. Дифференциальный термический анализ в псевдооживленном слое. Basden K. S. Fluidized bed differential thermal analysis. «Fuel», 1960, 39, № 3, 270—272 (англ.).—Предложена модификация обычного метода дифференциального термич. анализа углей, заключающаяся в том, что испытуемый образец и инертный материал во время определения переводят-

ся в псевдооживленное состояние. Это обеспечивает более равномерный обогрев. Д. Цикарев

5M114. Манометрический измеритель влажности торфа. Бредялис А. Ю. «Торф. пром-сть», 1960, № 2, 21—22.—Описан влагомер для измельченного торфа, представляющий собой герметически закрывающийся стальной сосуд, в который помещается навеска торфа 2—5 г и в запаянной ампуле  $\sim 10$  г  $CaCl_2$ . После встряхивания закрытого сосуда ампула разбивается; величина давления по манометру выделившегося  $C_2H_2$  служит показателем влажности торфа.

Б. Мокршанский  
5M115. Нормализация испытаний кокса. Thibaut Ch. G. La normalisation des essais de coques. «Courrier normalis.», 1960, 27, № 151, 38—41 (франц.).—Комиссия по твердым минер. топливам выработала три новых норматива по испытанию кокса. Выработаны методы характеристики гранулометрич. состава кокса и дан эскиз соответствующего лабор. грохота. Для характеристики проницаемости слоя кокса установлено определение его насыпного веса, причем приведена таблица, устанавливающая связь между насыпным весом кокса и процентным содержанием пустот в слое кокса. Установлен термин «когезия» для характеристики сопротивляемости кусков кокса размельчению и дан эскиз барабана для определения дробимости. Б. Мокршанский

5M116. Применение газовой хроматографии для исследования каменноугольных смол. Ferrero P. Les possibilités de la chromatographie gazeuse pour l'étude du goudron. «Ind. chim. belge», 1960, 25, № 3, 237—244 (франц.; рез. флам., англ., нем.).—Описан простой прибор для газовой хроматографирования тяжелых масел, напр. каменноугольной смолы, при  $t$ -рах до  $400^\circ$ . Колонна длиной от 1 до 10 м, с внутренним диам. 5 мм заполняется измельченным до размера 200—600 м огнеупорным силикатным материалом. В качестве стационарной фазы применяется силиконовая смазка или полиэфир себаценовой к-ты, а движущего газа —  $He$ ,  $H_2$  или  $N_2$ . Колонна помещается в термостат. При хроматографировании фиксируются изменения теплопроводности Pt- или W-проволоки. Аппарат позволяет быстро определить качеств. и к-лич. состав сложных смесей. Прибор может служить для выделения отдельных компонентов и их спектрометрирования в ИК-свете. При испытании прибора была анализирована искусств. смесь из 21 компонента и далее выполнен ряд анализов образцов каменноугольных смол, дорожных смол и технич. нафталина. Н. Гаврилов

5M117. Количественный анализ технических крезолов с помощью инфракрасного спектрофотометра. Liedmann Rudolf. Die quantitative Analyse technischer Kresole mit dem Ultrarotspektrophotometer UR 10. «Jenaer Rundschau», 1960, 5, № 1, 3—7 (нем.).—С помощью ИК-спектрофотометра и R 10 проведено определение в присутствии m- и n-крезолов небольших кол-в o-крезола и гваякола. Методика определения проверена на искусств. смесях. Для каждого соединения даются спектры и титровочные кривые для различных конц-ий в p-ре  $CS_2$ . Б. Энглин

5M118. Определение  $SO_2$  и  $H_2S$  в генераторном газе. Kiss A. Sándor. Kéndioxid és kéndioxid meghatározása generátorgázban. «Magyar kém. lapja», 1960, 15, № 3, 136—137 (венг.).—Метод совместного определения  $SO_2$  и  $H_2S$  основан на том, что  $H_2S$  не окисляется при пропускании газа через подкисленный p-р  $H_2O_2$ . Исследуемый газ со скоростью до 10 л/час пропускают последовательно через барботер, содержащий 100 мл 3—5%-ного p-ра  $H_2O_2$  и 20 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$ , через 5%-ный p-р  $Cd(CH_3COO)_2$ , подкисленный  $CH_3COOH$ ; первый p-р титруют 0,1 н.  $NaOH$  и находят содержание  $SO_2$ ; во втором определяют  $H_2S$  йодометрически; погрешность метода  $\leq 0,5\%$ . С. Розенфельд



**5M119.** Осаждение натриевых аэрозолей при сжигании пылевидного угля. Лабораторное исследование. Ounsted D., Schoen J. The release of sodium aerosols during the combustion of pulverized coal: a laboratory investigation. «J. Inst. Fuels», 1960, 33, № 231, 199—206 (англ.).—Описана лабор. топка для сжигания 100 г/час пылевидного угля, предназначенная для изучения осаждения летучей золы. Приведена таблица анализов 3 сортов угля с зольностью 4,1; 11,1; 17,4% и полученных данных по осаждению золы в камере, зольнике и циклоне с указанием содержания в ней Na. На основании опытов найдено, что затруднения из-за отложений на поверхности нагрева котлов могут быть уменьшены применением высокозольных углей, возвратом в топку летучей золы и путем точного помола угля. Б. Мокришанский

**5M120.** Справочник по газу. Bourgon A. Formulaire des gaz. Paris — Liège, Libr. polytechn. Ch. Béran-ger, 1957, XII, 200 p., ill. (франц.).

**5M121.** Способ снижения угара кокса и устройство для его осуществления. Ротницкий М. А., Дворник В. Н., Портнов В. А. Авт. св. СССР 125322, 8.01.60.—Способ снижения угара пекового кокса во вращающихся прокаточных печах характеризуется тем, что нагревание материала проводится в восстановительной среде до т-ры 1200°, причем с целью дожигания выделившихся летучих продуктов на границе зон подогрева и прокаливания вдувается вторичный воздух. Для осуществления этого с целью подвода вторичного воздуха в точки, расположенные по образующей цилиндра печи, на кожух печи надет неподвижный воздушный коллектор с лабиринтными направляющими, уплотненными резиной. Н. Гаврилов

**5M122.** Способ и аппаратура для дозирования и переработки смол. Procédé et appareillage de manutention et de dosage du brai. [Houillères du Bassin de Lorraine]. [Франц. пат. 1189987, 8.10.59.—Для устраниения выделения пыли и вредных паров при смешении смол, напр. каменноугольной смолы, пека и др., с пылевидными и зернистыми материалами предложена схема установки по смешению и дозировке, состоящая из двух бункеров, системы ленточных конвейеров и смесителя. Б. Мокришанский

**5M123.** Конструкция двери коковой печи. Porte de four à coke [Soc. en Commandité Simple: Evence Corree & Cie]. Бельг. пат. 557649, 11.03.60.—Предложено устройство двери для коковой печи, снабженной пружинами, которые прижимают ее к раме и опираются на затворы, откидывающиеся в свободное положение после того, как пружины растягиваются приспособлением, находящимся на двери, управляемым двересъемным устройством. Н. Богданов

**5M124.** Усовершенствование регенераторов коксовых печей. Perfectionnements aux régénérateurs de fours à coke [Soc. Union Chimique Belge Soc. An.]. Бельг. пат. 555313, 12.02.60.—Усовершенствование характеризуется тем, что распределительный канал регенератора разделяется перегородкой, которая тянется от фасада почти до срединной плоскости батарей. При помощи шиберов, управляемых снаружи, производится регулировка поступления газов в оба горизонтальных канала; перегородка между ними имеет одно или несколько отверстий, которые могут быть открыты или закрыты снаружи при помощи шиберов. Н. Богданов

**5M125.** Аппарат для коксования. Dickson David Lawson. Carbonisation apparatus. [Henry Balfour and Co. Ltd.]. Автл. пат. 840775, 13.07.60.—Аппарат для произ-ва городского газа и бездымного топли-

ва представляет собой вертикальную реторту с устройством для циркуляции через нее газа, служащего для охлаждения горячего топлива, получаемого в реторте; нагревающийся за счет топлива газ способствует коксованию. Газогенератор расположен между металлич. кожухом с огнеупорной обкладкой и стенкой реторты для нагревания последней снаружи и соединен с внутренней ее частью для того, чтобы часть образовавшегося газа поступала в реторту. Приведены схемы аппарата. И. Берлин

**5M126.** Регенеративная коксовая печь с форсунами для ввода в обогревательные каналы высококалорийного газа, частично смешанного с воздухом. Schürhoff Heinrich. Regenerativ — Koksöfen mit Starkgasdüsen, denen das Starkgas mit einer Teil-luftmenge zugeführt wird. [Heinrich Koppers G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 1059880, 10.12.59.—Предложено конструктивное усовершенствование форсунок, устанавливаемых внизу обогревательных каналов печи и предназначенных для ввода высококалорийного газа и части требуемого для его сжигания воздуха; согласно патенту эти форсунок имеют в нижней своей части прорез для подсоса добавляемого к газу воздуха. На указанные форсунок могут быть поставлены насадки, также имеющие прорезы в нижней части с целью улучшения процесса подсосывания и смешения воздуха с газом. Приведены эскизы коковой камеры и обогревательных каналов с форсунами. К. З.

**5M127.** Усовершенствование в камерах коксовых печей. — Perfectionnement aux chambres de fours à coke. [Cie Générale de Construction de Fours, Jean-Louis Soubrier]. Франц. пат. 1215767, 20.04.60.—С целью предотвращения загромождения внутренней поверхности свода камер предложено турбулизировать поток паро-газовой смеси, движущийся (ламинарно) по подводящему пространству. Такую турбулизацию предложено осуществлять путем непрерывного или периодич. введения в подводящее пространство под давлением газовых струй: коксового газа, водяного пара (или их смеси), какого-либо инертного газа (напр., генераторного, дымового); для введения этих струй вдоль свода устанавливаются нижекотирующие трубки, обеспечивающие местные завихрения движущейся паро-газовой смеси. Для той же цели под сводом могут быть установлены крыльчатки, приводимые во вращение извне. К. З.

**5M128.** Способ деструктивной перегонки углеводородного сырья. Putnam Maurice William. Process for destructive distillation of hydrocarbonaceous materials. [United States of America as represented by the Secretary of the Interior]. Пат. США 2901402, 25.08.59.—По предлагаемому способу исходное топливо, напр. кусковой сланец, непрерывно проходит сверху вниз через зону подогрева и зону перегонки; в обратном направлении проходит поток неконденсирующихся газов, содержащих искусственно введенные ядра конденсации (окислы Al, Ti или Sn), при т-ре, достаточной для термич. разложения сланца; образующиеся при перегонке сланца способные конденсироваться пары увлекаются вверх потоком упомянутых газов и, проходя через зону подогрева, охлаждаются до достаточно низкой т-ры (45—80°), чтобы практически все пары подверглись конденсации в пределах этой зоны. Основная часть паров конденсируется на искусственно введенных ядрах в виде относительно стойкого тумана; конденсация в миним. степени происходит на поверхности кусков сланца. Смесь тумана и газа выводится из аппарата; туман сланцевого масла, содержащий искусственно введенные ядра, отделяется затем от газа. Для получения ядер конденсации  $AlCl_3$  испаряют в потоке нагретого сухого газа (воздуха), пары  $AlCl_3$  контактируют с образованием частиц гидратированной  $Al_2O_3$ , которые затем вводят в поток неконденсирующихся газов,

подаваем...  
схема про...  
5M129...  
ролика би...  
нием го...  
Förlärand...  
av bitumi...  
förbränni...  
ska Skiffe...  
пат. 1704...  
го широл...  
сжигания...  
без таков...  
тель, кото...  
такт ни...  
продукта...  
принудит

**5M130.** ...  
ных мате...  
recovering...  
Research...  
13.10.59.—  
напр. сла...  
последова...  
ки (II), с...  
ве тепло...  
го С, кото...  
последова...  
сторает п...  
часть рас...  
yonu II и...  
другая...  
теплообм...  
роны I. И...  
в зону I...  
бой при...  
и переог...  
и направ...  
рианта п...  
сильному...  
виде отде...  
через V-...  
из цикла...  
слабизам...  
одном ал...  
коженной...  
завесой.

**5M131.** ...  
аналогич...  
Extraction...  
material...  
Пат. США...  
нец нагр...  
800—650°...  
пара, в т...  
ния слан...  
ниже т-р...  
щим аге...  
сланца, ...  
ное от т...  
Измельч...  
грифугир...  
бавители...  
0,95, уме...  
кучим п...  
разом и...  
собой см...  
ящих н...  
пределы

**5M132.** ...  
Shale re...  
289365,

устрой-  
щего для  
реторте;  
дует кок-  
сталлич.  
й ретор-  
динен с  
образо-  
ены схе-  
Берлин  
форсу-  
скоока-  
роухом.  
Koksöfen  
ner Teil-  
s.m.b.H.].  
руктив-  
наемых  
азначен-  
сти тре-  
патенту  
прорези  
На ука-  
насадки,  
е целью  
ия вози-  
меры и  
К. 3.  
оксовых  
fours à  
Jean —  
—С це-  
ней по-  
ировать  
ипарно)  
изацию  
го или  
то под  
одяного  
го газа  
ия этих  
рующие  
движу-  
под сво-  
приводи-  
К. 3.  
углево-  
liam.  
opaceous  
nted by  
2901402,  
е топли-  
роходит  
егонки;  
нденси-  
введен-  
n), при  
нца; об-  
онден-  
уомя-  
а, охла-  
а, чтобы  
ации в  
нденси-  
иде от-  
миним.  
сланца.  
туман  
введен-  
дучения  
агретого  
руют с  
которые  
газов,

подаваемых в зону перегонки. Приведены технологич. схема процесса и диаграммы.

**5M129.** Способ и устройство для непрерывного пиролиза битуминозных топлив с последующим сжиганием горячего остатка. Bergh S. S., Bergh S. W. Förfarande och anordning för kontinuerlig bearbetning av bituminösa bränslen genom pyrolys och efterföljande förbränning av den varma destillationsåterstoden. [Svenska Skifferolje AB, AB Svenska Maskinverken]. Шведск. пат. 170415, 23.02.60.—Предложен способ непрерывного пиролиза битуминозных топлив и последующего сжигания горячего остатка с добавкой топлива или без таковой, характеризующийся тем, что теплоноситель, который не приходит в непосредственный контакт ни с топливом, подвергаемым пиролизу, ни с продуктами горения, циркулирует конвективно или принудительно по замкнутой системе каналов.

**5M130.** Способ извлечения масел из битуминозных материалов. Murphree Eger V. System for recovering oil from solid oil-bearing materials. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2908617, 13.10.59.—По патентуемому способу исходное сырье, напр. сланец (С), спускается сверху вниз и проходит последовательно через зоны: подогрева (I), перегонки (II), сжигания (III), охлаждения (IV). В качестве теплоносителя используется зола перерабатываемого С, которая в псевдоожиженном слое перемещается последовательно через зоны IV, III, II и I. В зоне III сгорает полукок, поступающий из зоны II. Одна часть раскаленной золы из зоны III перемещается в зону II и дает тепло, необходимое для перегонки С; другая — поступает в зону IV и путем непрямого теплообмена отдает тепло золе, поступающей с верха зоны I. Из зоны II зола и часть полукокса поступают в зону I. Зоны I—II и II—IV разобщены между собой при помощи газовых завес. Паро-газовые продукты перегонки выводятся сверху зоны II через циклон и направляются на переработку. Предусмотрено 2 варианта процесса: 1) При переработке С, склонного к сильному измельчению, зоны III и IV оформлены в виде отдельных аппаратов; зоны II и III соединены через V-образный трубопровод; предусмотрен вывод из цикла крупного полукокса снизу зоны II. 2) При слабоизмельчающемся С зоны III и IV объединены в одном аппарате, который соединен с зоной II, расположенной по оси, прямым трубопроводом с газовой завесой. Даны схемы.

**5M131.** Экстракция масла из горючих сланцев и аналогичных материалов. Coulson Gordon R. Extraction of oil from oil shales and like oil bearing material. [Can-Amara Oil Sanas Development Ltd.]. Пат. США 2911349, 3.11.59.—Для выделения масла сланец нагревают в присутствии перегретого пара при 800—850° и давл. >10 ат, по ниже критич. давления пара, в течение времени, достаточного для измельчения сланца в порошок; последний охлаждают до т-ры ниже т-ры кипения воды, смешивают с диспергирующим агентом и с 2—5 объемами воды на 1 объем сланца, разделяют и извлекают практически свободное от твердых в-в масло путем центрифугирования. Измельченный в порошок сланец можно перед центрифугированием смешивать с углеводородным разбавителем, чтобы понизить уд. вес. масла до 0,75—0,95, уменьшить вязкость и сделать масло более текучим при 15—65°. Разбавитель состоит главным образом из ароматич. углеводородов, либо представляет собой смесь извлеченного масла и углеводородов, кипящих ниже начала кипения извлеченного масла; пределы кипения разбавителя 175—400°.

**5M132.** Перегонка сланцев. Scott John W., Jr. Shale retorting. [California Research Corp.]. Пат. США 2899365, 11.08.59.—Предложен способ перегонки слан-

ца в движущемся плотном слое частиц топлива с внутренним газовым нагревом. Аппаратура состоит из нескольких отдельных зон, расположенных по вертикали: перегонки, предварительного нагрева и двух зон горения. Горячие газы из зоны перегонки проходят в зону предварительного нагрева, откуда они могут проходить в 1-ю и 2-ю зоны горения. В приведенном примере указаны т-ры зон установки производительно 11 т сланца в сутки: на выходе переработанного сланца из зоны перегонки 510—560°, на выходе из 1-й зоны горения 560—820°, на выходе из зоны нагрева 90—150°, горячие газы из зоны нагрева 320—650°.

**5M133.** Составы для заливки швов. Produits de jointoyage. [Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1150721, 17.01.58.—Композицию, применяемую для заливки швов, а также в качестве покрытий для дорог и аэродромов, изготовляют смешением пека, пластификатора для пека и одного или нескольких производных поливинила (по меньшей мере мономер типа  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , где R — галоид, арил или сложноэфирный радикал) с добавкой или без добавки смолистых составляющих. Кол-во производных поливинила 1—60%, считая на остальные компоненты. Кол-во пека должно быть больше кол-ва пластификатора. Пластификатором может быть каменноугольное или другое углеводородное масло. Поливиниловые производные могут представлять собой полистирол (4—40%), сополимер стирола с бутадиеном, содержащий 50% стирола (2—20%), поливинилбутираль (2—15%), поливинилхлорид (2—8%). Для получения композиции пек нагревают до расплавления, затем вводят пластификатор, а затем производное поливинила, пластифицированное или без пластификатора. Составляющие перемешивают при т-ре, достаточной для получения однородной смеси, которая после охлаждения образует массу, где поливинильные производные находятся в форме мелких диспергированных частиц, но не в виде геля. Пример. Термопластичный материал для заливки швов получают из следующих составляющих: полистирола 19 ч., атраценовое масло 15 ч., мягкий кек 66 ч. Компоненты в смеси нагревают при 130°, после получения гомог. смеси охлаждают. Масса имеет т. размягч. 82°, пенетрацию 28.

**5M134.** Способы изготовления угольных формовок. Kaufmann Waldemar. Verfahren zur Herstellung von Kohleformkörpern. [Siemens-Planawerke A.-G. für Kohlefabrikate]. Пат. ФРГ 1061686, 24.12.59.—Предлагается способ изготовления угольных формованных изделий из полукокса, полученного из жидких углеводородов. Полукоксозная пыль смешивается с измельченным твердым связующим, напр. пеком, и пластификатором, напр. метилцеллюлозой, а затем при добавке воды превращается в смесь, пригодную для формования. К этой смеси добавляется смачивающее средство, напр. спирты, алкилсульфонаты и др. Смесь формуется в изделия, которые после подсушки подвергаются обычному обжигу и графитизации.

**5M135.** Способ сжигания углеродистых материалов и использования теплоты горения. Johannsen Adolf, Danz Willi, Flesch Wilhelm. Verfahren zum Verbrennen kohlenstoffhaltiger Materialien und zur Gewinnung der Verbrennungswärme. [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 973248, 31.12.59.—Сжигание высокозольного угля осуществляется в псевдоожиженном слое (ПС) инертного материала, предпочтительно золы сжигаемого угля. В слой непрерывно вводится уголь с размером частиц 10—20 мм. Часть воздуха подается через колосниковую решетку для поддержания ПС на уровне 700—800 мм. Избыток золы непрерывно выводится, а теплота продуктов горения используется с помощью теп-

лообменного устройства, помещенного в ПС, для получения или перегрева водяного пара, а также для подсушки угля. По данным приведенного примера при сжигании угля с зольностью 40% т-ра ПС благодаря смонтированному в нем теплообменнику, в котором циркулировала вода под давлением, поддерживалась на уровне 850—900°, а отходящие газы содержали 18% CO<sub>2</sub> и только 0,6% O<sub>2</sub>; вынесенная с газами пылевидная зола содержала 0,05% С. При использовании дымовых газов для подсушки угля коэф. использования тепла достигал 0,86.

С. Розенфельд

**5M136.** Способ и устройство для дозирования кускового или пылевидного топлива при загрузке в печь для обжига керамических изделий. *Jordánek Jaroslav, Vosátka Vladimír. Způsob a zařízení pro dávkování kusového nebo práškového paliva do pecí pro vypalování keramického zboží.* Чехосл. пат. 89747, 15.04.59.—Предложены способ и устройство для дозирования твердого топлива, отличающиеся отсутствием колосниковой решетки и позволяющее производить люковую загрузку керамич. изделий в печь. Поток из форсунки выносит топливо в пространство между обжигаемыми изделиями по всему сечению печи. Отверстия в форсунке направлены под острым углом. Регулирующий загрузку клапан соединен посредством рычага с задвижкой.

Я. Сатуновский

См. также: Коррозия 5И256. Сточные воды коксохим. з-дов 5И385

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор М. О. Хайкин

**5M137.** Добыча нефти в Японии в 1959 году. *Shibamiya Hiroshi. Petroleum production in 1959.* «Bull. Japan Petrol. Inst.», 1960, 2, 101—104 (англ.)

**5M138.** Нефтеперерабатывающая промышленность Японии. *Satou Takeo. «Юки го сэй какаку кёкай-си, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 6, 408—411 (японск.)*

**5M139.** Перспективы нефтеперерабатывающей промышленности Франции в 1965 г. *Lascaud A. Les perspectives du raffinage français en 1965.* «Ind. pétrole», 1960, 28, № 7-8, 30—34 (франц.)

**5M140.** Переработка нефти во Франции. *Guglielmo R. Raffinatura del petrolio in Francia.* «Vie mondo», 1960, 22, № 8, 895—904 (итал.).—Производственная мощность нефтеперерабатывающих з-дов Франции достигает 35 млн. т нефти и составляет 21% от общей мощности з-дов Западной Европы (95% сырья поступает морским путем). В энергетич. балансе страны нефтепродукты составляют 23,5% (1957 г.); 24,6% продукции экспортируется. Намечается дальнейший рост производственной мощности до 44 млн. т в 1962—1963 гг.

Н. Богданов

**5M141.** Переработка нефти. *Velde P. C. v. d. Aardolie, «Chemie en techniek», 1959, 14, № 12, 490—492 (гол.).*—Краткие сведения по получению нефтяного газа, бензина, керосина, мазута и битума. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 17, 70954.

Н. Богданов

**5M142.** Химия нефтепереработки. Теория и практика. *Thompson R. B. Quimismo da refinação de petróleo. Teoria e pratica.* «Rev. brasil. quim.», 1959, 48, № 286, 305—312 (порт.).—Рассматривается химия основных процессов нефтепереработки. Библ. 29 назв.

В. Щекин

**5M143.** Об улучшении качества нефтепродуктов. *Brooks Kenneth W. Refiners shoot for improved products.* «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 13, 97—100 (англ.).—Приведена мощность нефтеперерабатывающей пром-сти (НП) США на 1 января 1959, 1960 и (предположительно) 1961 гг. Указана добыча нефти, мощности установок термич. крекинга, каталитич. крекинга, каталитич. реформинга, гидроочистки, алкилирования, изомеризации, полимеризации, производства смазочных материалов и кокса. Для установок каталитич. крекинга, каталитич. реформинга и гидроочистки приведены мощности также по модифицированным процессам. Отмечен рост применения водорода для обработки дистиллатов на 13,3% за последний год. Приведена также мощность НП на 1959—1961 гг. для Канады. Указано, что на 1 января 1960 г. в США имеется 21 крупная компания, а-ды каждой из которых перерабатывают >15 900 м<sup>3</sup> нефти в сутки. Эти компании имеют 125 заводов, мощность которых составляет 81,2% от всей мощности НП США.

М. Павловский

**5M144.** Характеристика нефтей Западной Туркмении в связи с условиями их залегания. Старобинец И. С. «Тр. Комплекса, южн. геол. экспедиции. АН СССР», 1960, вып. 5, 107—154.—Изучались групповые компоненты и отдельные фракции для характеристики нефтей прибалханского района Западной Туркмении, в связи с условиями их залегания. Всего исследовано >70 образцов нефтей месторождений Небит-Даг, Кум-Даг, Кызыл-Кум, Челекен. Приведены характеристики изменения состава нефтей по общим физ.-хим. свойствам в зависимости от площади и разреза. Даны характеристики высших ароматич. углеводородов, твердых углеводородов, смолысти-в-в, а также сопоставление углеводородного состава бензиновых, керосиновых и масляных фракций нефтей. Приведены данные по содержанию серы и азота в нефтях, кислотность и содержание нафтеновых к-т, а также результаты спектроскопич. исследования элементов золь и порфиринов. Указана взаимосвязь между свойствами нефтей и пластовых вод Западной Туркмении. Сделан вывод, что основные типы нефтей Прибалханского района образовались в результате вторичных и преимущественно окислительных процессов.

И. Руденская

**5M145.** Физико-химическое изучение масляных фракций нефти. IV. Изучение электрических свойств углеводородов из чехословацких нефтей. V. Кинетика реакций окисления. VI. Связь между составом, стабильностью и диэлектрическими свойствами углеводородов из чехословацкой нефти. *Fyzikálno-chemické štúdium olejových frakcií z ropy. IV. Pálló V., Prekeš J. Štúdium elektrických vlastností uhlíkovodíkov z domácich rop. V. Tkač A., Kellö V. Reakčna kinetika oxydatie. VI. Tkač A., Kellö V., Pálló V. Súvislosť medzi zložením, stabilitou a dielektrickými vlastnosťami uhlíkovodíkov z domácich rôp.* Chem. zvesti. 1959, 13, № 7-8, 423—429; № 9, 498—514, 515—522 (словац.; рез. русск., нем.).—Часть III см. РЖХим, 1961, 1M254.

**5M146.** Применение методов избирательного каталитического гидрирования и дегидрирования с целью выяснения строения высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти. Ноздрина Е. В., Сергиенко С. Р. «Тр. Ин-та нефти АН СССР», 1959, 13, 127—144.—Опыты гидрирования фракции ( $d_{40}^{20}$  1,0146,  $n_D^{20}$  1,5813, мол. в. 435, С 85,50%, Н 10,03%, S 4,43%) конденсированных бициклич. ароматич. углеводородов, выделенных хроматографически из силикагеля из обессмоленного остатка ромашкиной нефти, проводились во вращающемся автоклаве в присутствии промышленного катализатора WS<sub>2</sub>-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 250 и 300°, 180 ат и продолжительности 40 час. Гидрогенизаты подвергались хроматографич.

анализу. (100% ка-  
вание на  
катализат  
не наблю  
го скелет  
ровании  
вторично  
ски полн  
приводят  
также п  
циклич.

5M147.

гарды  
Азерб. х  
Определ  
дений Д  
нефтей  
соответс  
0,00014,  
0,000213,  
0,000136,  
0,000072,  
№ 13, 54

5M148.

li J. La  
1959, 10

5M149.

за. Ku  
for basic  
dual, 19

(англ.).  
4 нефте  
очищ.  
ваются

Восток  
сокорос  
няют д  
дессах

3% из  
вой аме  
Дан об  
основе

ширта,

4M150.

King  
«Idroca  
сведени

5M151.

сти в Я  
mie in

(нем.;  
ности и  
варите

ний п  
ставле  
пять л

5M152.

mon s  
forskat  
(швед)

5M153.

СПА  
чекских  
tough

№ 21,  
ных н  
водств  
бензол



продуктов, improved  
13, 97—100  
работавшая  
59, 1960 и  
мча нефти,  
катализатор  
истники, ал  
произва  
катали  
гидроочи  
сированны  
орода до  
дней год  
1961 гта  
ША имеет  
з которых  
Эти ком  
отых со  
США.  
Гавловский  
Туркме  
тароби  
спедации.  
сь группо  
характер  
Западной  
Вестия.  
рождения  
Приведе  
тей по  
от площа  
их арома  
смолисти  
его состава  
кий неф  
и азота  
новых к-т  
вания эле  
связь ме  
Западной  
их нефт  
результат  
и процес  
Рудевская  
маляны  
з свойств  
Кинети  
вом, ста  
и углево  
-chemic  
V. Pro  
Novodikov  
sna kine  
lo V. Su  
lovi vlast  
n, zvesti  
515—523  
РХХим.  
ого ката  
с целью  
аромати  
а Е. Б.  
Н СССР  
фракции  
Н 10,03%  
аромати  
лески по  
ишкиской  
охладе в  
WS<sub>2</sub>-NiS  
географич

анализу. При 250°, при однократном гидрировании (100% катализатора на сырье) происходит обессеривание на 85% и при двукратном гидрировании (200% катализатора при 2 гидрировании) — на 95%, при этом не наблюдается глубокой деструкции углеводородного скелета молекулы. При 300° и однократном гидрировании (60% катализатора) удаляется 94,5% S, при вторичном гидрировании сера удаляется практически полностью. В условиях гидрирования при 300°, приводящих к полному обессериванию, происходит также практич. исчезновение конденсированных бициклич. ароматич. систем. Г. Стельмах

5М147. Медь в дагестанских нефтях. Зулъфугарлы Д. И., Умаханова Н. С. —Азерб. кимж. ж., Азерб. хим. ж., 1959, № 6, 99—104 (рез. кимб.). — Определено содержание меди в нефтях 12 месторождений Дагестана. Среднее содержание меди в золе нефтей (в % на золу) и самих нефтях (в % на нефть) соответственно: по всем нефтям Дагестана 0,83 и 0,00014, по нефтям майкопских отложений 1,51 и 0,000213, по нефтям меловых отложений 0,55 и 0,000136, по нефтям чокракских отложений 0,44 и 0,000072. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 13, 54239. Г. Марголина

5М148. Нефтехимическая промышленность. A n e l l i J. La industria petroquímica. «Acta cient. venezol.», 1959, 10, № 4, 88—91 (итал.).—Краткий очерк развития современной нефтехимии. В. Шекин

5М149. Нефтяное сырье для органического синтеза. Kuloor N. R., Thampy R. T. Raw materials for basic organic chemicals. «Industr. India». 1960, Annual, 199, 201—293, 205—207, 209, 211—213, 215—217 (англ.).—В настоящее время в Индии работает 4 нефтеперерабатывающих з-да, дающих 4,5 млн. т очищ. продуктов в год. На трех з-дах перерабатываются путем катализа, крекинга нефти Среднего Востока и Суматры, с очисткой  $\text{SO}_2$  для произ-ва высокоортного керосина; катализ. реформинг применяют для облагораживания лигронов. В этих процессах получается ежедневно 600—700 тыс. т газов, 3% из которых используется для получения тепловой энергии, а 5% поступает на хим. переработку. Дан обзор важнейших химикалий, получающихся на основе нефти, каменноугольной смолы, этилового спирта, фурфурола и сахарозы. Библ. 66 назв.

4M150. Нефтехимическая промышленность Англии. Kingsley John. La petrochimica in Gran Bretagna. «Ildrocarburi», 1960, 9, № 4, 17—18 (итал.).—Краткие сведения о нефтехим. пром-сти Англии. В. Шекин

5М151. Пятилетие нефтехимической промышленности в Японии. Seidel Helmut. Fünf Jahre Erdölchemie in Japan. «Chem. Ind.», 1960, 12, № 6, 289—291, A444 (нем.; рез. англ.).—Вследствие большого роста потребности в основных органич. химикатах, на основе предварительного плана в 1956 г., был составлен пятилетний план, успех которого показал необходимость составления другого примерного плана на следующие пять лет. И. Руденская

5M152. Нефтехимическая промышленность. Simonsson L., Groth B. Petrokemisk industri, «Medd. forskarnas kontaktorgan IVA», 1960, № 35, 1—123 (шведск.)

5М153. Нефтеперерабатывающая промышленность США как поставщик сырья для производства пластических масс. Talley Walter J., Jr. Oil may find tough sledding in plastics. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 21, 121, 123—124 (англ.). — Сообщается, что 5 крупных нефтеперерабатывающих фирм увеличили производственную мощность по этилену до 667 тыс. т, по бензолу до 508 тыс. м<sup>3</sup>, по стиролу (мономеру) до

63 тыс. т; строятся установки для произ-ва чистого пропилена общей мощностью 145 тыс. т. Наблюдается более быстрый рост пром-сти пластмасс по сравнению с нефтеперерабатывающей пром-стью, а также наличие тенденции к превращению нефтехим. предприятий из поставщиков сырья в производителей пластич. масс. А. Шахов

5М154. Планировка и оборудование нефтеперерабатывающих заводов и материалы, применяемые при этом. Реферат докладов на 7-й секции 5-го Международного нефтяного конгресса в Нью-Йорке 30 мая — 5 июня 1959 г. Riediger Bruno. Planung und Aus-rüstung von Raffinerien und die dabei verwendeten Werk-stoffe. Referat über die Vorträge der Sektion VII des 5. Welt — Erdöl — Kongresses in New York, 30. Mai bis 5. Juni 1959. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 3, 164—170 (нем.). — Излагаются основные положения докладов на 5-м Международном нефтяном конгрессе по вопросам: 1) устранение вредного влияния на окрестности нефтеперерабатывающих з-дов дымовых газов и сточных вод при переработке сернистого сырья; 2) материалы, применяемые для изготовления оборудования нефте-перерабатывающих установок; 3) новейшие методы планировки, проектирования и эксплуатации нефте-перерабатывающих з-дов, включающие применение элек-тронных вычислительных машин и регулирующих при-боров. Б. Энгель

5М155. Новый нефтеперерабатывающий завод фирмы Эссо в районе Ботлек (Нидерланды). Вее k m a n G. De nieuwe esso-petroleumraffinaderij in het Botlek gebied. «Polytechn. tijdschr.», 1960, А15, № 18, 846—850 (гол.).—В 1960 г. вступил в эксплуатацию нефтезавод с годовой продукцией 4,5 млн. т (приводится описание). Сырье поступает в основном из стран Среднего Востока. Отдельные технологич. процессы контролируются и регулируются при помощи электронной аппаратуры. Н. Боголюбов

5M156. Контрольно-измерительные приборы, использующие радиоизотопы, в нефтяной промышленности. Margolina M. Les controles non destructifs utilisant les radio-isotopes dans l'industrie pétrolière. «Bull. Assoc. franc. techniciens pétrole», 1960, № 141, 495—507 (франц.; рез. англ., нем., итал.).—Описание приборов с применением  $\gamma$ -лучей (денсиметр, уровнемеры, измеритель толщины стенки трубы) и рентгеновских лучей (анализатор содержания серы в нефтепродуктах).

5M157. Производство нефтепромышленного и нефтеперерабатывающего оборудования в Италии. Montanari Adriano. *L'industria meccanica italiana nel settore petrolifero. «Rivoluzione industr.»*, 1960, 8, № 88, 1—12 (итал.).—Обзор достижений итальянской промышленности в области произ-ва оборудования для добычи и переработки нефти. В. Шеня

5М158. Комплексное использование побочных продуктов нефтепереработки. Лю Го-сян. «Шию лянчжи, Shiyu lianzhi», 1960, № 6, 21 (кит.). —Заметка о внедренном в 1959 г. на нефтезаводе № 6 (КНР) комплексном использовании побочных продуктов нефтепереработки. А. Зонитар

5М159. О потерях сырых нефтей от испарения. Dranchuk P. M., Flock D. L., Gregg J. W. Evaporation losses from crude oils, «Canad. Mining and Metallurg. Bull.», 1960, 53, № 579, 477—482 (англ.). Repr.: «Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy», 1960, 63, 299—304.—Сырые нефти, отбавившиеся по спец. методике, подвергались дистилляции по Гемпелю и Энглеру в стандартных условиях, для определения влияния степени фракционирования на потери от испарения и точности их определения при использовании полученных данных. Дистиллят собирался в градуированные сосуды на 25 мл, находившиеся в спец. коллекторе при постоянной т-ре. При измерениях показателя ре-

фракции подтверждено наблюдение Беньковского (см. Нефть, хоз., 1948, 26, № 7) об аддитивности этой константы, но эта методика не может быть применена для сырых нефтей и остатков. Кривые дистилляции могут быть использованы для определения потерь от испарения, но точность определений невысока. Она может быть повышена, если использовать 50%-ные кривые разгонки. Дальнейшее повышение точности определения возможно, если использовать кривые выхода остатка. Должны быть проведены дополнительные исследования с применением более тонких методов определения массы, объема и уд. веса. Приведена эксперим. методика, фото аппаратуры и кривые. Библ. 12 назв.

**5M160.** Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих заводах и предприятиях. В сб. «Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов». Л., Гостоптехиздат, 1959, 57—89.—Основными источниками потерь общими для большинства заводов по опыту Саратовского и Куйбышевского заводов являются: потери при подготовке сырья, потери светлых продуктов от испарения в мерниках цехов, увеличивающиеся вследствие недостаточного охлаждения нефтепродуктов на технологич. установках, потери бутан-бутиленовой фракции с сухим газом при сжигании его в печах установок и в факеле, потери со сточными водами, недостатки в учете нефти и нефтепродуктов, потери через неплотности соединений, отсутствие стабилизации нефти на промыслах, многоступенчатость некоторых технологич. процессов, неудовлетворительное использование газа как топлива и частичный сброс его на факел, загрузка нефтеловушек большим потоком вод. Приведены данные по источникам потерь на Бакинских нефтеперерабатывающих заводах, на Гурьевском заводе, а также на Уфимском и Ново-Куйбышевском заводах и основные мероприятия для уменьшения потерь.

**5M161.** Современное состояние знаний в области двухфазного течения нефти — газа по американским данным. Decker F. *État des connaissances sur les transports biphasiques pétrole — gaz, d'après des données américaines*. «Génie chim.», 1960, 84, № 1, 13—19 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—На основе результатов многочисленных опытов предложены простые формулы и графики, по которым могут быть определены потери напора в горизонтальных трубопроводах при транспортировке нефти и газа. Библ. 11 назв.

**5M162.** Пуск и остановка нефтепереходной установки. Bonnell W. S., Burns J. A. *Startup-shutdown procedures*. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 20, 131—134 (англ.).—Правила по пуску и остановке, применяемые на атмосферно-вакуумной установке, перерабатывающей 1900 м<sup>3</sup> нефти в сутки, фирмы Gulf Oil Corp.

**5M163.** Дифференциальный манометр фирмы Бартона и его применение в нефтяной промышленности. Clavagino Carlo P. *La cella Barton e sue applicazioni nell'industria petrolifera*. «Automaz. e strum.», 1960, 8, № 4, 175—180 (итал.).—Приведено описание и схемы дифференциального манометра на давления до 500 атм. Указанный манометр, мембранного типа, со вспомогательным оборудованием может применяться в качестве индикатора, регистратора и регулятора давления на различной нефтезаводской аппаратуре, напр., на дистилляционных колоннах.

**5M164.** Кинетика термического крекинга нефтепродуктов. Панченко Г. М., Баранов В. Я. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 8, 79—86.—Изучалась кинетика термич. крекинга фракции 310—410° грозненской парафинистой нефти. На основании представления о радикально-цепном механизме р-ции термич. крекинга выведено уравнение кинетики крекинга указанной фракции. Рассчитаны кон-

станты скорости р-ции для 1-й и 2-й стадий крекинга; энергии активации 56 400 и 67 000 кал/моль соответственно. Средние температурные коэф. указанных стадий в интервале т-р 510—570° составляют 1,53 и 1,66 соответственно. См. также РЖХим, 1961, 1Б522.

**5M165.** Повышение выхода светлых нефтепродуктов при многопечном крекинге.—«Шию лянчжи, Shiyou lianzhi», 1960, № 3, 37—40 (кит.).—Описание проведенных на Юймэньском нефтеперерабатывающем заводе (КНР) мероприятий по изменению рабочей схемы атмосферно-вакуумной установки в связи с введением четырехпечной системы (печь легкого крекинга, печь глубокого крекинга и две печи для крекинга средних фракций), рассчитанной на общий отбор светлых продуктов ~58,5%.

**5M166.** Гетерогенный катализ в нефтяной промышленности. Pichler H. *Heterogeneous catalysis in the petroleum industry*. «Trans. Instn Chem. Engrs.», 1960, 38, № 4, 225—233 (англ.).—Обзор основных каталитич. процессов нефтепереработки: гидрогенизации, крекинга, дегидрогенизации, изомеризации и полимеризации. Краткое рассмотрение механизма р-ции, происходящих в этих процессах. Библ. 20 назв.

**5M167.** Получение ароматических углеводородов путем платформинга фракции C<sub>8</sub> бензина прямойгонки Юймэньской нефти (КНР). Wang Zong xiang, Chu Botsai, Shen Shi-kong, Wang You-hui, Jiang Zhi-chang, Wu Young-xing. «Жяньляо сюэбао, Ranliao xuebao, Acta focalia sinica», 1960, 5, № 2, 170—173 (кит.).—Исследованы условия платформинга при ароматизации в реакторе (давл. 30 атм; мол. соотношение водород: бензин 2,6—7,4; т-р 450—490°, объемная скорость 1,7—4,7) отобранной по колонне с 20 теоретич. тарелками фракции C<sub>8</sub> бензина прямойгонки, выкипающего в пределах 110—145°, которая имеет следующую характеристику: d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7580; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4224; пределы кипения 124—151°, состав (вес. %): алканы 44,6; цикланы 42,0; ароматика 13,4; проведены также сравнение скорости образования ароматич. углеводородов при ароматизации на Pt-катализаторе фракций C<sub>8</sub> и C<sub>7</sub> бензина прямойгонки. Показано, что при ароматизации фракции C<sub>8</sub> в условиях: объемная скорость 2,5 и т-ра 490° общий выход ароматики может быть доведен до 55% (включая присутствующую в сырой фракции ароматич. соединения) и что в условиях платформинга различие в энергии активации при образовании ароматики для указанных фракций C<sub>8</sub> и C<sub>7</sub> невелико, однако начальная скорость образования ароматич. соединений в случае фракции C<sub>8</sub> является значительно более высокой.

**5M168.** Каталитический крекинг. Части 1, 2. Ван Кэ-цзюй. «Шию лянчжи, Shiyou lianzhi», 1960, № 4, 38—41; № 6, 37—39, 31 (кит.).—Обзор. Кратко рассмотрены процессы каталитич. крекинга и использование получаемых крекинг-продуктов, а также приведены принципиальные схемы и описание современных установок для крекинга со стационарным и псевдоожиженным катализаторами. Даны отдельные узлы и аппараты установок каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором, их схемы, описание и условия эксплуатации.

**5M169.** Каталитические превращения углеводородов керосиновых фракций. Мэрданов М. Э., Султанов С. Э. Керосин фраксисы карбохидрогенларин каталитик, чеврилмеси, «Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 47—52 (азерб.; рез. русск.).—Приведены результаты превращения углеводородов керосиновых фракций артемовской смолистой нефти в присутствии WS<sub>2</sub> в токе H<sub>2</sub> под давлением. Опыт с деарематизированной фракцией показывает, что при т-р 350°, давл. 200 атм и объемной скорости подачи сырья 0,5 раскрывается 20—25% нафтеновых колец исходной

и крекинга;  
соответст-  
вующих ста-  
1,53 и 1,86  
B522.

И. Берлин  
фрепродук-  
ляньки.  
— Описание  
атывающей  
очей схемы  
введением  
инга, печь  
да средних  
етельх про-  
А. Зонштаг  
и промшан-  
ysis in the  
grs., 1960,  
катализати-  
и, крекин-  
меризации.  
происходи-  
И. Берлин  
еводородов  
рямой гов-  
g xiang  
ng You-  
g-xing  
lia sinica,  
и условия  
ор (давл.  
9—7,4; т-ра  
ранной на  
С<sub>8</sub> из бен-  
110—145°;  
d<sub>20</sub> 0,7580;  
в (вес. %);  
проведено  
аромати-  
катализаторе  
азано, что  
объемная  
ки может  
щие в сы-  
условия  
при об-  
ий С<sub>8</sub> и С<sub>9</sub>  
вания аро-  
матизации  
Зонштаг  
1, 2. Ван  
1960, № 4,  
о рассмот-  
льзовании  
приведен-  
ных уста-  
сводожи-  
злы и ап-  
сводожи-  
е и усло-  
Зонштаг  
еводоро-  
Э. Суз-  
кендлер-  
к., Азерб.  
к.).— При-  
дов керо-  
ти в про-  
с деаре-  
при т-ре  
чи сырья  
исходной

фракции и получается более высококачественное (по сравнению с исходным) моторное топливо. Из резюме  
5M170. Автоматизация системы циркуляции катализатора на установке каталитического крекинга. Анисимов А. Ф., Самарский А. Г., Алексеев Ю. А. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 6, 1—6.—Анализ работы автоматич. системы циркуляции катализатора на установках каталитич. крекинга (дана схема), внедренной на Салаватском нефтехим. комбинате и Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем з-де, показал, что применение этой автоматич. системы улучшило качеств. показатели работы установок и заменило ручной труд при введении режима циркуляции.

И. Берлин  
5M171. Новый процесс изомеризации. Lanneau K. P., Arey W. F., Perry S. F., Schriesheim A., Holcomb H. A. Un nuovo procedimento di isomerizzazione. «Riv. ital. petrol.», 1960, 28, № 1, 25—31 (итал.).—Описан процесс изомеризации для повышения октанового числа (ОЧ) фракций прямой гонки C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> с применением высокоактивного катализатора (природа катализатора не указана), позволяющего проводить процесс при 30—50°, что благоприятствует образованию разветвленных углеводородов. Выход в процессе достигает почти 100 об. % при высоких степенях превращения, с получением продукта с высоким ОЧ без фракционировки изомеризата и рециркуляции низкооктановых компонентов. Поскольку ОЧ изомеризованного продукта определяется в основном условиями равновесия, то результат получается один и тот же, независимо от природы исходного сырья. Напр., из фракций C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub> аравийской и луизианской нефти с ОЧ (исследовательский метод) соответственно 84 и 89,5 (0,8 мл ТЭС/л бензина) в обоих случаях получен продукт с ОЧ 98 (0,8 мл ТЭС/л бензина). Данные, характеризующие процесс, приведены в виде графиков и таблиц.

В. Шекин  
5M172. Термокатализический процесс Отто для получения городского газа. Osterioh Kurt. Il processo termocatalitico Otto per la produzione di gas di città. «Gas (Ital.)», 1960, 10, № 3, 80—82 (итал.).—Описывается термокатализич. процесс конверсии углеводородного сырья с т-рой кипения не выше 150° (природный и нефтезаводской газ, жидкие газы и легкий дистилляты) в присутствии водяного пара и воздуха над катализатором (КТ) Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MgO. Процесс проводится в трубчатой печи, содержащей КТ, при достаточно высокой т-ре (т-ра не указывается) для избежания отравления КТ содержащейся в сырье серой. Получаемый в этих условиях конвертированный газ содержит более 55 об. % H<sub>2</sub>, имеет теплотворность ~2600 ккал/м<sup>3</sup> и для получения городского газа с теплотворностью 4200 ккал/м<sup>3</sup> к нему добавляют пропан и бутан. При работе на жидком газе выход городского газа достигает 2,4 м<sup>3</sup>/кг сырья, термич. к. п. д. равен 85—90%, расход электроэнергии 2—2,3 квтч/м<sup>3</sup> газа и воды 6 л/м<sup>3</sup>. Процесс может быть приспособлен для произ-ва газа для синтеза, напр., водорода, используя остаточный коксовый газ, содержащий 95% CH<sub>4</sub>, а также и другое сырье. Получаемый газ содержит ~1% CH<sub>4</sub>, до 70 об. % H<sub>2</sub> и ~4% CO. Приводится схема установки.

В. Шекин  
5M173. Производство ароматических углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах. Souza Ribeiro Ivo de. Produção de hidrocarbonetos aromáticos nas refinarias de petróleo. «Rev. quim. industr.», 1959, 28, № 325, 14—15 (порт.).—Краткие сведения по произ-ву ароматич. углеводородов путем переработки нефти.

В. Шекин  
5M174. Каталитическая дегидрогенизация бензиновых фракций характерных бавинских нефтей. Дадашов Б. Э., Элмәмәдов Г. Г., Гуляева К. Э. Характеристики Азербайжан нефтләринин бензин фраксийсынын каталитик дегидрогенләшмәси. «Азерб.

химя ж., Азерб. хим. ж.», 1960, № 2, 61—68 (азерб.; рез. русск.).—Бензиновые фракции нефтей: мишовдагской, сураханской отборной, Нефтяных камней и калинской (верхнего отдела) подвергались дегидрогенизации при различных условиях в присутствии катализатора Pt, осажденной на активированном угле. При исследовании влияния различных факторов — т-ры процесса, объемной скорости и пр. установлено, что наряду с этими факторами природа исходного сырья значительно влияет на выходы ароматич. углеводородов. Оказалось, что при т-ре опыта 300° в случае бензиновых фракций мишовдагской нефти уменьшение объемной скорости значительно влияет на выход ароматич. углеводородов, чего не наблюдается для бензиновых фракций сураханской отборной нефти.

По резюме  
5M175. Каталитический гидрокрекинг алифатических углеводородов. Archibald R. C., Greensfelder B. S., Holzman George, Rowe D. H. Catalytic hydrocracking of aliphatic hydrocarbons. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 9, 745—750 (англ.).—Дано сравнение гидрокрекинга и обычного каталитич. крекинга алифатич. углеводородов и показаны преимущества гидрокрекинга для произ-ва моторных топлив. Библ. 46 назв.

И. Берлин  
5M176. Гидрогенизация и дегидрогенизация углеводородов. Bradbury James T., Keely W. M., O'Hara F. J. Vance Robert F. Hydrogenation and dehydrogenation. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 9, 803—806 (англ.).—Обзор. Библ. 16 названий.

А. Некрасов  
5M177. К вопросу об ароматизации n-гептана и n-октана над молибденовым катализатором. Усов Ю. Н., Скворцова Е. В. «Уч. зап. Саратовск. ун-та», 1959, 71, 167—174.—Изложены результаты сравнительного кинетич. изучения ароматизации n-гептана при 500—550° и n-октана при 460—520° над промышленным молибденовым катализатором, используемым при гидроформинге и содержащим 8% MoO<sub>3</sub>. Опыты проводились на проточной лабор. установке при атмосферном давлении и объемных скоростях подачи сырья 0,3—2,2 час<sup>-1</sup>. В опытах получены для n-гептана и n-октана соответственно выходы ароматич. углеводородов 5—27% (на пропущенный n-алкан) и 7—40% при глубинах превращения 20—70% и 13—70%. Для установления первичных р-ций превращения определяли выходы отдельных продуктов р-ции (ароматич. углеводородов, олефинов, газа, кокса) в процентах на превращенный n-алкан при нуле превращения n-алкана путем экстраполирования кривых выход продукта — глубина превращения n-алкана. Установлено, что первичное превращение n-алканов протекает по трем параллельным направлениям: дегидрирования до олефинов, дегидроциклизации и коксообразования, из которых два последних являются основными. Установлена зависимость выходов ароматич. углеводородов, олефинов, газа и кокса от т-ры при различных объемных скоростях подачи сырья. Для превращений n-гептана при 500—550° и n-октана при 460—520° определены значения кажущихся энергий активации р-ций ароматизации (соответственно 21 300 и 20 360 ккал/моль) и «суммарной дегидрогенизации» (18 480 и 16 650 ккал/моль).

Г. Марголина  
5M178. Повышение октанового числа бензинов путем изомеризации. Decker W. H. Get octanes with this isom process. «Petrol. Refiner.», 1960, 39, № 4, 201—204 (англ.).—Результаты исследования процесса изомеризации фракции n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> и n-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> на лабор. установке с применением катализатора фирмы M. W. Kellogg Co.

А. Равикович  
5M179. Ароматизация узких гексановых фракций грозненского бензина на алюмохромовом катализаторе. Казанский Б. А., Дорогощинский А. З., Розенгарт М. И., Лютер А. В., Митрофанов М. Г. «Кинетика и катализ», 1960, 1, № 2, 294—299,—



В опытах ароматизации *n*-гексана, *n*-гептана и узких гексановых фракций грозненских бензинов, проводившихся в ранее описанной проточной установке (РЖХим, 1958, № 24, 80796) на алюмохромовом катализаторе КА показано, что при рабочих циклах > 12 час. этим путем можно при атмосферном давлении получить из гексановых фракций бензол с значительными выходами. Примесь метилциклопентана и изогексанов к *n*-гексану вызывает повышенное отложение кокса на катализаторе, причем отравляющее действие метилциклогексана сильнее действия изогексанов. В процессе ароматизации обнаружена также изомеризация *n*-гептана. А. Нагаткина

**5M180.** Получение низших ароматических углеводородов путем гидрогенизационного расщепления высшей ароматики. Чжан Фу-лян. «Жаньяо сюэбао, Rantiao xuebao, Acta focalia sinica», 1960, 5, № 1, 86—94 (кит.).—Обзор. Рассмотрены условия проведения и получающиеся продукты при процессе конверсии высших ароматич. углеводородов в низшие путем гидрогенизационного расщепления соединений бензольного и нафталинового рядов на катализаторах кислого и нейтр. характера, а также процесса термич. конверсии указанных ароматич. углеводородов в низшие под давлением  $H_2$  без применения катализаторов. Рассмотрена возможность использования указанных способов получения низшей ароматики из соответствующего сырья в условиях КНР. Библ. 20 назв. А. Зонитгар

**5M181.** Процессы коксования в нефтеперерабатывающей промышленности. Gupta V. P., Gulati I. B., Basu A. N. *Coking processes in the petroleum industry.* «J. Scient. and Industr. Res.», 1960, A19, № 4, 168—174 (англ.).—Рассмотрены особенности и рабочие условия процессов замедленного коксования и коксования в псевдооживленном слое тяжелых нефтяных остатков. При сравнении обоих процессов сделан вывод о преимуществе коксования в псевдооживленном слое в отношении гибкости процесса, возможности использования более разнообразного сырья, большего выхода газойля и др. Библ. 11 назв. И. Берлин

**5M182.** Производство городского газа конверсией нефтяного сырья. Rosendahl Fritz. *Erzeugung von Stadtgas ohne Koksanfall durch Ölsplaltung.* «Chemiker — Ztg», 1960, 84, № 2, 35, 37—40 (нем.).—Приведены и описаны схемы различных процессов конверсии нефтяного сырья с водяным паром с целью получения городского газа. В. Щекан

**5M183.** Установка непрерывного действия для получения газа неполным сжиганием нефтяного сырья. Setoguchi M. «Нихон гасу кёкайси, J. Japan Gas Assoc.», 1959, 12, № 12, 11—16 (японск.).

**5M184.** Производство этилена и области его применения. Davenport C. H. *Ethylene. What you should know.* «Petrol. Refiner», 1960, 39, № 3, 125—144 (англ.).—Обзор. Библ. 376 назв. И. Б.

**5M185.** Опытно-промышленные испытания новой конструкции реактора для непрерывной термодиффузионной газификации жидкого топлива. Барцевский М. М., Везмогзин Э. С., Немченко А. Г., Сидельников В. А. «Газ. пром-сть», 1960, № 10, 12—16

**5M186.** Об оптимальной глубине погружения прорезей колпачков ректификационных колонн. Prater N. H. *Use optimum slot submergence.* «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 9, 251—254 (англ.).—В результате аналитич. исследования установлено, что почти для всех систем колпачковых ректификационных колонн, применяемых в пром-сти, оптимальная глубина погружения прорезей колпачков должна находиться в пределах 76—102 мм. А. Шахов

**5M187.** Работа новых типовых технологических установок. Альтшулер А. Е. «Нефтяник», 1960, № 9, 12—13

**5M188.** Экстрактор с вращающимися дисками для очистки фурфуролом масляных фракций. Кутуко-

ва В. И., Вознесенская Е. В., Стоянович Р. К. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 5, 16—21.—Исследована эффективность экстрактора роторного типа, высотой 1160 мм и диам. 50 мм, для очистки дистиллятных масляных фракций из восточных сернистых нефтей (две фракции с  $\eta_{50}$  7,58 и 7,34—7,91 сст и одна с  $\eta_{100}$  7,8—8,0 сст) с применением фурфурола (I) и фенола (II). Результаты сопоставляли с результатами очистки в лабор. колонне насадочного типа высотой 2700 мм и методом псевдопроточного в 3,5 и 7 ступеней. Очистка с применением I лучшие результаты дает при вращении вала со скоростью 400—500 об/мин, а очистка с применением II — при 250—300 об/мин. Изменение скорости подачи сырья в пределах от 0,34 до 2,1  $м^3/м^2$  час при очистке с I не вызывает нарушения нормальной работы экстрактора, при этом состав фаз и качество рафинатов остается постоянным. При увеличении общей производительности экстрактора до 5  $м^3/м^2$  час ухудшения результатов очистки и явления «захлебывания» не наблюдается. По четкости разделения экстрактор соответствует примерно семи ступеням очистки. При использовании II максим. производительность по сырью составляет 0,6  $м^3/м^2$  час, а суммарная 1  $м^3/м^2$  час, что в несколько раз меньше, чем в колонне насадочного типа. Использовать II в экстракторах с вращающимися дисками нецелесообразно. Б. Энгля

**5M189.** Выделение *n*-пропилбензола и метилбензолов из нефти. Rose F. William, Mair Beveridge J., Rossini Frederick D. *Separation of n-propylbenzene and each of the three methylethylbenzenes from petroleum.* «J. Chem. and Engng Data», 1960, 5, № 2, 185 (англ.).—Для выделения из нефти четырех *C<sub>9</sub>*-алкилбензолов: *n*-пропилбензола (I), 1-метил-3-этилбензола (II), 1-метил-4-этилбензола (III) и 1-метил-2-этилбензола (IV) ароматич. углеводороды, выпадающие в пределах 159—166°, отделяли от парафинов и циклопарафинов путем азеотропной перегонки узких фракций исходной нефти, полученную ароматику разгоняли на три концентрата, содержащие соответственно I; II и III; IV и 1,3,5-триметилбензол. Из первого концентрата I получали кристаллизацией из дихлордиформетана и центрифугированием. Методами последовательной перегонки, кристаллизации из этана с последующим центрифугированием из оставшихся фракций выделялись II, III и IV. Приведены степени чистоты, т-ра замерзания и кол-ва выделенных углеводородов. А. Нагаткина

**5M190.** О методике хроматографического разделения нефтяных и ароматических углеводородов масляных фракций нефти. Черножук Н. И., Казаков А. П., Щегрова К. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ», 1960, № 5, 93—100.—С целью подбора адсорбента, для достаточно полного отделения парафино-нафтовых углеводородов от ароматич. и обладающего наибольшей способностью фракционировать ароматич. углеводороды в зависимости от их структуры, в качестве адсорбентов были взяты: силикагель марки АСК, активированный  $Al_2O_3$ , алюмосиликатный катализатор, а также смесь силикагеля АСК и активированной  $Al_2O_3$ . Адсорбенты предварительно сушили 6 час. при 180°. Разделению подвергали смесь, состоящую из 65% парафино-нафтовых и 35% ароматич. углеводородов, десорбированных изоктаном, выделенных из автолового дистиллята смеси бакинских нефтей по общепринятой методике. Углеводороды и адсорбенты брали в соотношении 1:10. Десорбция проводилась последовательно изоктаном, изоктаном в смеси с 10, 20, 50% бензола и чистым бензолом. Показано, что применение смеси силикагеля марки АСК и активированной  $Al_2O_3$  в соотношении 1:1 позволяет наиболее полно отделить парафино-нафтовую часть от ароматич. и с другой стороны наиболее четко разделить ароматич. углеводороды на узкие фракции согласно их

структур-  
ности у  
фракцион-  
дт на а

5M191.  
плавки  
М. М.,  
пл-те, 19  
20—30%  
(т. пл. 9  
ной кри-  
мощи се-  
ну (НЦ)  
него (до  
вакса (т  
ванного  
понижае  
синтетич  
ют хруп  
гичные  
продукт  
чение в  
коплавк  
заций,  
5M192

в состав  
Бон д  
ти. Все  
Привед  
для сме  
а также  
 $CH_4$  и е  
этих у  
шении  
при вы  
лениях  
мостей  
соответ  
на соот  
на, нез  
таблиц

5M19  
углеро  
Zändge  
Methan  
1960, 9  
опреде

$CH_4$  (и  
ний до  
грамм  
состав  
ни к  
влиани  
исслед  
приме

5M1  
хосло  
satz in  
publik  
(нем.)

приро  
 $CH_4$  (и  
ные п  
ние, с  
с воз  
техн  
внедр  
пром-  
5M  
верс  
с мас  
magi

и ч. Р. К. 16—21.— моторного истика дна х сери- 7,91 ссг и прола (I) зультата- ысостой 7 ступе- таты дает б/мбин, а мин. Ист 0,34 до рупшения став фаз При уве- тора до являеия и разде- и ступе- произво- а, сум- ле, чем в экстрак- зано. Э. Англин тилитиза- г Vegeta- tion of ethylben- та», 1960, четырех л-3-этил- метил-2- ыкнпаю- финов и и узких ику раз- ствен- первого ди-хлор- и после- на с по- я фрак- член- чя углеводо- гаткина разделе- в масла- а за ко- заведе- о подбо- и пара- и обла- провать структу- икагель катный актив- сушили состоя- оматич. ыделен- нефтей сорбен- одилась си с 10, го при- рован- тее пол- оматич. аромат- но их

структуре. При исследовании фракционирующей способности различных адсорбентов по отношению к ароматич. углеводородам показано, что наиболее четкое фракционирование ароматич. углеводородов происходит на активированной  $Al_2O_3$ . И. Руденская

5M191. Повышение температуры плавления низкоплавких церезинов. Абезгауз И. М., Бондарева М. М., Маилянц Н. В. «Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-та», 1960, вып. 27, 95—102.—Показано, что добавки 20—30% монтан-воска (т. пл.  $79^\circ$ ), синтетич. церезина (т. пл.  $95^\circ$ ) и церезина (т. пл.  $80^\circ$ ), полученного дробной кристаллизацией бориславского церезина при помощи селективных р-рителей, к низкоплавкому церезину (НЦ) (т. пл.  $61^\circ$ ) повышают т-ру плавления последнего (до  $75$ ,  $80,5$  и  $72^\circ$  соответственно). Добавка галоваска (т. пл.  $110^\circ$ ), полученного конденсацией хлорированного парафина с нафталином в присутствии  $AlCl_3$ , понижает т-ру плавления НЦ. Добавки монтан-воска и синтетич. церезина понижают пенетрацию и повышают хрупкость НЦ, ухудшая этим его качество. Аналогичные результаты получены при добавках указанных продуктов к церезину с т. пл.  $73^\circ$ . Рекомендуются получение высокоплавких продуктов путем добавки высокоплавких церезинов, полученных дробной кристаллизацией, к низкоплавким церезинам. Г. Марголина

5M192. Растворимость в воде *n*-бутана, входящего в состав природного нефтяного газа. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. «Научно-техн. сб. по добыче нефти. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-та», 1959, вып. 7, 38—42.—Приведены константы равновесия и коэф. активности для смесей метан-*n*-бутан (I), содержащих до 40% I, а также проведено сопоставление растворимости в воде  $CH_4$  и его гомологов до I включительно. Растворимость этих углеводородов несколько уменьшается с повышением мол. веса, это различие сильнее проявляется при высокой т-ре и еще более резко при высоких давлениях. Напр., при 200 атм и  $40^\circ$  отношение растворимостей  $CH_4 : C_2H_6 : C_3H_8 : C_4H_{10}$  равно  $1 : 0,44 : 0,20 : 0,073$  соответственно. Т-ра в интервале  $40—100^\circ$  мало влияет на соотношение растворимостей этих гомологов метана, независимо от давления. Данные приведены в виде таблиц и графика.

В. Шекин  
5M193. Скорость воспламенения водорода, окиси углерода, метана и их смесей. Scholte Th. G. Die Zündgeschwindigkeit von Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Methan und von Gemischen dieser Gase. «Gaswärme», 1960, 9, № 5, 163—168 (нем.).—Приведены результаты определения скоростей воспламенения (СВ)  $H_2$ , CO,  $CH_4$  (и их смесей) с воздухом. Материалы определений даны в форме диаграмм; приведены также диаграммы для определения максим. СВ в зависимости от состава смеси и для определения объемного содержания каждого компонента при максим. СВ. Показано влияние незначительных примесей  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  на СВ исследованных газов. Данные диаграмм проверены применительно к промышленным горючим газам.

Б. Мокршанский

5M194. Пути использования природного газа в Чехословакии. Odehnal S. Erdgasaufbereitung und -einsatz in der Gaswirtschaft der Tschechoslowakischen Republik. «Energietechnik», 1960, 10, № 7, 292—295 (нем.).—С развитием за истекшее десятилетие добычи природного газа, отличающегося высоким содержанием  $CH_4$  (88—93%) и бессернистостью, наметились основные пути его использования: непосредственное сжигание, смешение с городским газом, конверсия в смеси с воздухом, а также с водяным паром. Рассмотрены технико-экономич. обоснования этих направлений внедрения природного газа в топливо-энергетич. промышленность страны.

К. З.

5M195. Смолообразование в газе, получаемом конверсией метана, и его хранение в сухих газольдерах с масляными затворами. Bignotti Attilio. La formazione di gomme nel gas ottenuto dalla riforma del me-

tano ed immagazzinato in gasometri a secco con pistone a tenuta d'olio. «Gas» (Ital.), 1960, 10, № 5, 153 (итал.).—При хранении газа, получаемого конверсией метана в процессе Копперса-Гаше, в сухих газометрах с масляными затворами (каменноугольное или антраценовое масло) наблюдались нарушения нормальной работы распределяющих устройств и компрессоров вследствие осаждения смол на стенках аппаратуры. Образование смол является результатом полимеризации масла под действием NO, содержащегося в конвертированном газе в кол-ве  $6—12 \text{ мг/м}^3$ . Для устранения неполадок была применена очистка газа массой, содержащей сульфид железа, снизившая содержание NO до  $1 \text{ мг/м}^3$ . В. Шекин

5M196. Эндотермический каталитический крекинг природного и нефтезаводского газов. Hellendoorn G., Baars J. H., Jonge E. de. Cracking endotermico catalitico del gas naturale e del gas di raffineria. «Riv. combust.», 1960, 14, № 2, 136—148 (итал.; рез. англ., франц., нем.).—Приводятся тепловой баланс процесса каталитич. конверсии (катализатор  $Ni : MgO$ ) природного газа в присутствии водяного пара и данные по применению этого же процесса к конверсии нефтезаводского газа (состав в %:  $H_2$  31,  $CH_4$  27,  $C_2H_6$  24,  $C_3H_8$  9,  $C_4H_{10}$  2,  $C_2H_4$  3) и по влиянию на него различных факторов (соотношение газа: пар, т-ра катализатора и время контакта). При линейных скоростях газа  $30—40 \text{ см/сек}$ , т-ре  $950—1060^\circ$  и мол. отношении газ: пар =  $1—1,8$  образования сажи не наблюдалось, содержание углеводородов в конвертированном газе незначительно. Изменение т-ры и скорости газа в указанных выше пределах не оказывает существенного влияния на процесс. Показано, что в отличие от природного газа, нефтезаводской газ, после смешения его с водяным паром с т-рой  $800—1000^\circ$ , до поступления в слой катализатора, подвергается термич. превращениям с образованием  $16—19\%$  этилена за счет содержащегося в исходном газе этана. Приведены эксперим. данные в виде графиков и таблиц.

В. Шекин

5M197. Промышленное использование процесса неполного окисления метана. Laszlo Antal, Nemeth András, Moldovan Mihail, Carlogan Constantin. Industrielle Anwendung der Partialoxydation des Methans. «Chem. Techn.», 1959, 11, № 12, 663—666 (нем.).—Приведены результаты опытов по неполному окислению метана с целью получения ацетилена и синтез-газа на установке производительностью  $2000 \text{ м}^3$  метана в 1 час. Оптимальные условия процесса: подача метана  $1750—1830 \text{ м}^3/\text{час}$ , отношение метан: кислород  $1,5$ , т-ра метана на выходе из подогревателя  $430^\circ$ , кислорода  $400^\circ$ , т-ра газовой смеси в диффузоре  $380^\circ$ , состав получаемого газа (%):  $CO_2$   $3,6—4$ ,  $C_2H_2$   $7,5$ , CO  $25—26$ ,  $H_2$   $55—57$ ,  $O_2$   $0,2—0,4$  и  $CH_4$   $3,5$ . Расход воды на охлаждение продуктов  $60 \text{ м}^3/\text{час}$ . Отделение образующейся сажи частично (60%) происходит при охлаждении водой и окончательно производится электрофильтром. Конверсия по метану  $93—94\%$  и полезная конверсия (ацетилен, CO, этилен)  $83\%$ .

В. Шекин

5M198. Техника переработки природного газа с целью получения заменителя городского газа. Bejot Charles, Veillat Henri. Technique de reformage du gaz naturel permettant de le rendre substituable au gaz de ville. «Techn. med.», 1960, 52, № 3, 160—172 (франц.; рез. англ.).—Рассмотрены современные способы термич. и термokatалитич. переработки природного газа, получившие внедрение во Франции, со сравнительной их оценкой при переработке газа месторождения Лак.

Н. Богданов

5M199. Установка для крекинга сжиженного газа на газовом заводе в Зальцбурге. Frey Rudolf. Umstellung der Rohstoffgrundlage; Errichtung einer Flüssiggasspaltanlage im Gaswerk Salzburg. «Gas- und Wasserfach», 1960, 101, № 17, 418—419 (нем.).—Рассмотрены технико-экономич. обоснования перевода газового з-да

с угля на нефть или сжиженный газ; учитывая небольшие масштабы произ-ва, предпочтение отдано последнему. Сооружаемая установка имеет суточную производительность 25 тыс.  $\text{м}^3$  газа с теплотой горения 4200 ккал/ $\text{м}^3$ .

Н. Богданов

**5M200.** Влияние окиси углерода на реакцию окислительного пиролиза метана. Шевчук В. У. «Газ. пром-сть», 1960, № 8, 44—47.—С целью выявления возможности использования коксового газа для получения ацетиленов или осуществления процесса окислительного пиролиза метана с рециркуляцией газов после выделения  $\text{C}_2\text{H}_2$ , были проведены лабор. опыты по совместному частичному окислению  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  кислородом в интервале т-р 1300—1500°; опыты велись в фарфоровой трубке диам. 1,5 мм при скорости прохождения смеси 2 м/сек; при отдельных опытах кроме  $\text{CO}$  вводились  $\text{H}_2$  и водяной пар. Показано, что  $\text{CH}_4$  тормозит р-цию окисления  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2$  и водяной пар в присутствии  $\text{CH}_4$  не интенсифицируют окисление  $\text{CO}$ ;  $\text{CO}$ , дополнительно введенная в исходную смесь, не окисляется и является разбавителем.

Р. З.

**5M201.** Использование отходов заводов синтетического спирта-смолы пиролиза. Глазунов А. А., Глезер И. Г., Ионина М. А., Эдельман Ш. И. «Химия и химия», 1960, № 1, 44—47.—Описаны лабор. и полупромышленные опыты по выделению ароматич. углеводородов (АУ) из смолы пиролиза нефтяных газов. При сернокислотной очистке фракции смолы 78—135° потери с кислотой смолкой составляли 24,6%. В результате ректификации очищ. фракция была получена (в % на смолу) чистые АУ: бензол 32,7, толуол 10,0, ксилолы 0,65. Рекомендуется переработка смолы в цехах ректификации коксохим. заводов.

М. Павловский

**5M202.** Современные пути развития процессов очистки и сушки горючих газов. Priestley J. J., Bouch W. E. Modern trends in gas purification. «Gas World», 1960, 152, № 3962, 130—136 (англ.)

**5M203.** Процессы Джамарко — Ветрокок очистки газов от сероводорода и углекислоты. Reisenfeld F. C., Mullooney J. F. Giammarco — vetrocoke processes. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 5, 161—168 (англ.).—Для повышения активности р-ра  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при очистке от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  различных газов в него вводят различные органич. и неорганич. в-ва, из которых наиболее пригодны соединения  $\text{As}$ . В установках для поглощения  $\text{CO}_2$  применяют  $\text{As}_2\text{O}_3$ , значительно повышающий скорость абсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$ , что дает возможность уменьшить габариты аппаратуры и, благодаря ингибирующему действию  $\text{As}_2\text{O}_3$ , изготовлять ее из обычной углеродистой стали; регенерация происходит легче, чем в других процессах и с меньшим расходом пара. Для поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  в р-р вводят одновременно арсениды и арсенаты.  $\text{H}_2\text{S}$  реагирует сначала с арсенидами, а получающиеся соединения — с арсенатами, с образованием моноктоарсенатов, которые разлагают с выделением элементарной  $\text{S}$ , понижая рН р-ра путем насыщения его  $\text{CO}_2$  под давлением. В конечной стадии соединения 3-валентного  $\text{As}$  переводят в соединения 5-валентного  $\text{As}$  путем окисления воздухом или  $\text{O}_2$ . В другом варианте процесса, в случае применения р-ров с относительно низкими значениями рН, осаждение  $\text{S}$  происходит в результате окисления и образования мышьяковой к-ты.  $\text{S}$  удаляют из р-ра фильтрацией или флотацией. Процесс дает возможность снижать содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газах до  $<0,0001\%$ . При обработке газов, содержащих одновременно  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , поглощение их производят последовательно. Высокая эффективность очистки от  $\text{H}_2\text{S}$  дает возможность использовать улавливаемую  $\text{CO}_2$  для синтеза мочевины и произ-ва сухого льда. Эксперим. изучение процесса Джамарко — Ветрокок и сопоставление его с другими процессами (Тайлор, Феррокс, трикалцифосфатный, моно- и дигидроксиаминовые) показало, что он отличается рядом преимуществ и пригоден для очи-

стки искусств. и природных газов, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ .

А. Шахов

**5M204.** Очистка природного газа от активных сернистых соединений путем избирательной адсорбции. Fails J. C., Harris W. D. Practical way to sweeten natural gas. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 28, 86—90 (англ.).—Исследована возможность использования ряда адсорбентов для избирательной адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  из высокосернистых природных газов с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ . Наилучшие результаты дало применение мол. сита 5-А (алюмосиликат, замещенный на 30% натрием и на 70% кальцием) (I) в виде цилиндрич. таблеток диам. 1,5 мм и длиной 6,2 мм. При пропуске высокосернистого газа через колонку диам. 75 мм и высотой 1,8 м, заполненную 460 г I, оптимальная адсорбция  $\text{H}_2\text{S}$  достигалась при 31,5 ат, увеличиваясь с понижением т-ры и повышением содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в очищаемом газе. Водяные пары снижают адсорбционную способность I, поэтому перед адсорбционной колонкой устанавливается дегидратирующее устройство; после насыщения  $\text{H}_2\text{S}$  I легко регенерируется. Проверкой работы такой схемы на опытной установке показано, что этот метод не заменяет существующих методов обессеривания, а является дополнением к ним. Он значительно экономичнее метода обессеривания моновалентным при высоком содержании  $\text{CO}_2$  в газе ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  более 3,0%) при достаточно большой производительности установки; в удаленных районах, где желательна автоматизация объектов и где можно сжигать газы регенерации на факеле; при высоком давлении газа на выходе из скважины, за счет снижения которого можно достичь мгновенного испарения и тем самым снижения т-ры газа; там, где можно обеспечить достаточно длительный контакт газа с I (не превышающий, однако, 170 сек.).

Э. Левина

**5M205.** Исследование в области интенсификации производительности газодиффузионных аппаратов. Скобло А. И., Александров И. А., Молоканов Ю. К. В сб. «Развитие газ. пром-сти СССР», М., Госстатиздат, 1960, 211—216.—В результате анализа ур-ний материального баланса для работы тарельчатого абсорбера, предложено ур-ние, позволяющее определить величину уноса жидкости газом, в зависимости от гидродинамич. и конструктивных факторов работы тарелки и свойств газожидкостной системы. Показано, что допустимая величина уноса жидкости наверх абсорбера, определяющая потери абсорбента с сухим газом, невелика по сравнению с допустимой величиной межтарельчатого уноса жидкости.

А. Некрасов

**5M206.** Экономика производства газового бензина. Часть I. Shervood P. W. Alcuni aspetti economici del ricupero della gasolina naturale. Parte I. «Riv. combust.», 1960, 14, № 4, 324—330 (итал.).—Рассматривается экономика произ-ва газового бензина, главным образом, путем процесса масляной абсорбции.

В. Шекин

**5M207.** Сжиженные углеводородные газы, их свойства и применение. Lehmann H. Flüssiggas — seine Eigenschaften und Anwendung. «Berufsgenossenschaft», 1960, № 5, 184—185 (нем.).—Приведены общие характеристики, физ.-хим. и теплотехнич. свойства торговых видов сжиженных газов и их основных компонентов (пропана, бутана, пропилена, бутилена), а также условия их хранения и транспортировки в жидком состоянии.

Э. Левина

**5M208.** Технические вопросы, связанные с переводом бытовой и промышленной газовой аппаратуры на природный газ. Delbourg P. Problemi tecnici inerenti alla trasformazione a gas naturale di apparecchi e complessi domestici e industriali. «Riv. combust.», 1960, 14, № 1, 30—58 (итал.; рез. англ., франц., нем.).—На основе соответствующего опыта во Франции и Италии рассматриваются теоретич. основы и практич. пути перевода бытовой и промышленной аппаратуры, рассчитан-



ной на применение городского газа, на природный газ. В. Шекин

5M209. Расширение рынка сжиженного газа в Швеции. Linskog Rolf. Gasolmarknadens utveckling i Sverige. «Svenska gasverksfören. årsbok» 1959. Arg. 36. Stockholm, 1959, 79—83 (шведск.).—В Швеции в настоящее время получают ~15 000 т в год сжиженного газа при перегонке сланцев. Описано оборудование для распределения сжиженного газа. Н. Богданов

5M210. Транспортировка сжиженного природного газа. Хатао Такуя, Фудзии Сёити. Коопу гау кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1959, 23, № 9, 417—430 (японск.).—Обзорная статья. Запасы и размеры добычи природного газа в Японии, сжижение и хранение газа, транспортировка сжиженного газа водн. транспортом. Библ. 15 назв. Ю. Ермаков

5M211. Подземное хранение газа в Европе. II. Mochi Sismondi Giancarlo. Stoccaggio sotterraneo di gas in Europa. II. «Gaz (Ital.)», 1960, 10, № 4, 113—117 (итал.).—Рассматриваются опыт и экономика подземного хранения газа в ФРГ, Польше, Чехославии и СССР. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 90053. В. Шекин

5M212. Получение ацетилена. Rosendahl Fritz La préparation de l'acétylène. «Chimie et industrie», 1960, 84, № 3, 357—374 (франц.; рез. англ., нем., исп.).—Описаны некоторые способы получения  $C_2H_2$ : неполное сжигание  $CH_4$ , пиролиза  $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$  и т. д., действие дугового разряда на  $CH_4$  и др. углеводородов в усовершенствованных печах, отвечающих требованиям современной техники. Библ. 34 назв. И. Берлин

5M213. Современные методы производства ацетилена.—«Kagaku гидзюцу, Chem. Techn. and Engng», 1959, 3, № 12, 26—30 (японск.).—Приведено краткое описание различных методов произ-ва  $C_2H_2$  (сырье, технологич. условия, схема установок). Ю. Ермаков

5M214. Совершенствование методов получения ацетилена из природных газов за рубежом. Мороз Л. И. «Хим. пром-сть», 1960, № 5, 430—435

5M215. Сажа. Venuto L. J. Carbon blacks. «Paint Ind. Mag.», 1960, 75, № 5, 19—22 (англ.).—Краткое описание процессов произ-ва канальной, печной, ламповой, термич., ацетиленовой и костяной сажи, ее свойства и применение. Э. Левина

5M216. Расширение применения сажи. Armour Lawrence. Versatile soot. New uses brighten the outlook for carbon black. «Barron's», 1960, Febr., № 8, 3, 46, 18 (англ.).—Сообщается о росте потребления сажи в США с 77 тыс. т в 1958 г. до 93 тыс. т в 1959 г. и строительство новых з-дов по произ-ву сажи во Франции, Италии, Англии и других странах. Приводятся общие данные по произ-ву и использованию сажи. Н. Ланидес

5M217. Горение промышленных газов. Sanchis Cueto Angel. Sobre la combustion de varios gases industriales. «Combustibles», 1959, 19, № 105—106, 165—176 (исп.).—Приведены данные по составу коксовых и доменных газов, диаграммы, характеризующие полное сгорание при коэф. избытка воздуха от 1 до 2, а также рассматриваются факторы, влияющие на правильность контроля горения по анализу дымовых газов и осложнения, возникающие в процессе горения, при изменении теплотворности газа. В. Шекин

5M218. Автомобильные топлива в Италии. Rossi G., Noferini A. Carburanti e requisiti delle autovetture italiane. «Riv. combust.», 1960, 14, № 5, 379—399 (итал.; рез. англ., франц., нем.).—Рассматриваются различные факторы, вызывающие детонацию в автомобильных двигателях и понижение октановой характеристики бензинов в дорожных условиях. Указываются преимущества применения высокооктановых бензинов, особенно в дорожных условиях Италии, и разбираются возможности удовлетворения потребно-

сти в высококачественных бензинах итальянской нефтеперерабатывающей промышленности. В. Шекин

5M219. Производство 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола алкилированием *n*-крезола изобутиленом и его применение в качестве ингибитора окисления бензина. Joklik Otto F. Produzione di 2,6-di-terz. Butil-4-metilfenolo coma antiossidante e inibitore per la benzina mediante alchilizzazione di *p*-cresolo con isobutylene. «Metano petrol. e nuove energ.», 1960, 14, № 4, 259—270 (итал.).—Приводятся данные по синтезу 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола алкилированием *n*-крезола изобутиленом (I) в лабор. условиях и на установке промышленного типа. 1 моль (108 г) технич. кресола с т. пл. 30° помещают в реакционный сосуд и при перемешивании нагревают до 40°. Добавляют 2,3 г 96%-ной серной к-ты и затем вводят 51,2 л (2 моля) I в течение 16 час. со скоростью подачи газа 3,2 л/час. Получают 214 г сырого продукта, т. е. 95%-ную конверсию по I. Сырой продукт кипятят 3,5 часа с водой, полученную кристаллич. массу промывают 500 мл воды, отфильтровывают, дважды промывают по 150 мл смеси воды и спирта (1:2) и затем сушат в вакууме. Выход чистого продукта 81% (г. пл. 65°). Приводят подробное описание установок периодич. действия промышленного типа, рассчитанной на произ-во 5—10 т дибутилметилфенола (при работе в два или три цикла в сутки) в месяц, технико-экономич. данные процесса и схемы установок. В. Шекин

5M220. Жидкие ракетные топлива, пригодные для длительного хранения. Robotti Aurelio C. Propellenti liquidi conservabili. «Termotecnica», 1960, 14, № 7, 333—337 (итал.).—Приводятся краткие характеристики ряда окислителей и горючих, применяемых в качестве компонентов ракетных топлив, и оценивается их пригодность к длительному хранению. В. Шекин

5M221. Применение доломита в качестве присадки к бункерному топливу на теплоэлектроцентрали «Эмилия» (Италия). Cremonesi F., Maranzana G., Sturla P. Rapporto sull'impiego della dolomite come additivo della nafta nella centrale termoelettrica «Emilia». «Termotecnica», 1960, 14, № 6, 275—280 (итал.).—Описываются успешные опыты применения доломита, вводимого в топку в распыленном виде, в кол-ве 0,03—0,05% на топливо, для уменьшения коррозии нагревательной и теплообменной аппаратуры при работе централи на тяжелом котельном топливе из среднеосточной нефти, содержащем значительные кол-ва серы, ванадия, никеля и железа. Приводятся фотографии образующихся отложений и их характеристики до и после введения доломита. В. Шекин

5M222. Практические условия хранения флотских мазутов. Wyllie D., Taylor W. E. L. The practical conditions of the storage of Admiralty fuel oils. «J. Inst. Petrol.», 1960, 46, № 437, 128—142. Discuss. 177—182 (англ.).—Описаны результаты исследования влияния условий хранения на свойства для 42 видов флотских мазутов. Приведены вязкостно-температурные кривые для ряда топлив, кривые распределения т-р продуктов в различных зонах наземных резервуаров. Описан прибор для отбора проб из резервуаров. И. Руденская

5M223. О роли загрязнений, образующихся в жидких топливах при эксплуатации и применении присадок. Fischer Pedro N. Influencia de la formación de lodos en el fuel-oil y su aditivación. Ingeniería e ind., 1959, 26, № 300, 144—148 (исп.).—Освещаются вопросы, более подробно изложенные в статье Куэста — Альвера (см. РЖХим, 1960, № 24, 98209). Ю. Ветонкин

5M224. Перспективы использования котельного топлива. Kerr D. What are the prospects for fuel oil? «Mod. Power and Engng», 1960, 54, № 6, 58—60 (англ.).—Указаны основные мероприятия, необходимые для улучшения условий использования котельного топлива: выбор устойчивых к коррозии материалов для горе-

лок и футеровки дымовых труб, автоматизация тяги и подачи воздуха, правильный выбор конфигурации и размеров топочной камеры и контроль за т-рой топлива (70—105°) для обеспечения необходимой при распылении вязкости; правильное размещение трубопроводов и баков для устранения простоев из-за грязевых отложений, уход за фильтрами. После введения этих основных мероприятий рекомендованы работы по улучшению обмуровок, теплообменников, а также по рациональному использованию поверхностей нагрева.

**5M225.** Применение жидких топлив. Grimm W. Anwendung flüssiger Brennstoffe. «Brennstoff — Wärme — Kraft», 1960, 12, № 10, 454—458 (нем.; рез. франц., англ.).—Краткое содержание докладов по различным вопросам сжигания жидких топлив, представленных на конференции, состоявшейся в ун-те в Шеффилде (Англия) 10—16 июля 1960 г. И. Берлин

**5M226.** Полнота и эффективность сжигания жидкого котельного топлива. Weeks Robert L., Clinckenbeard William L., Soltis Joseph D. La combustione pulita ed a buon rendimento dell'olio combustibile da riscaldamento. «Idrocarburi», 1960, 9, № 2, 15—23 (итал.).—Рассмотрены возможности улучшения сжигания жидкого котельного топлива путем модификации топочных устройств и подготовки топлива. Основы совершенствования топочной аппаратуры заключаются в улучшении смешения топлива с воздухом и правильном регулировании его подачи. Топки следует проектировать для чисел Рейнольдса выше 1400, тогда как обычно в практике США размеры топочного пространства завышались, также как и подача топлива. Явление пульсации пламени при горении устраняется путем дополнительной вентиляции камеры сгорания, что лишь незначительно понижает к. п. д. Улучшение сгорания может достигаться надлежащим изменением состава топлива (снижения содержания ароматич. углеводородов) и введением в топливо нафтенатов металлов, которые должны применяться в высокой концентрации, значительно повышая золообразование. Органич. добавок, улучшающих сгорание, не найдено. Указывается, что улучшение сгорания модификацией состава топлива и введением добавок нецелесообразно с экономич. точки зрения. В. Щекин

**5M227.** Вязкостные свойства легких смазочных масел из карамайской и юймэнской нефтей. Юй Юн-чжун, Цзи Цзю-цзян, Чэн Юн-тай. «Шию лянчжи, Shiyu lianzhi», 1960, № 2, 38, 39—41, 28 (кит.).—При эксперим. исследовании вязкостных свойств легких смазочных масел из юймэнской и карамайской нефтей, депарафинизированных разными способами, показано, что их индексы вязкости сравнительно низки. Содержание парафина в масле из карамайской нефти значительно ниже. Поэтому она является более подходящим сырьем для выработки смазочных масел с низкой т-рой застывания. После депарафинизации мочевиной соответствующих фракций юймэнской нефти можно получить авиационное смазочное масло с т. заст. ~ -46°. Из карамайской нефти в тех же условиях получается авиационное смазочное масло с т. заст. ~ -58°. А. Зонитар

**5M228.** Окисление и фильтрование минеральных смазочных масел. Carlo Versino. Trattamenti di ossidazione e filtrazione continua di olii minerali lubrificanti. «Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 6, 259—264 (итал.).—Приведены результаты опытов фильтрования через различные материалы смазочного масла, не содержащего добавок, подвергнутого предварительному окислению. Сопоставлено изменение вязкости, кислотности и прозрачности образцов до и после окисления и фильтрации и отмечено благоприятное действие последней на стабильность масел. Приведены схема и описание лабор. установок. В. Щекин

**5M229.** Исследование самовоспламеняемости компрессорных масел из сернистых нефтей. Вайштейн Г. Р. «Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопас. М-ва нефт. пром-сти АзербССР», 1959, вып. 11, 137—143.—Проверка безопасности применения компрессорных масел производилась следующим способом: масло загружали в камеру, куда подавали сжатый воздух. После установления требуемого для испытания давления, а также скорости воздушного потока камеру нагревали (1—2° в 1 мин.). Т-ру масла и газовой фазы внутри камеры замеряли термометрами (одна у дна камеры, другая — на уровне ввода воздуха в камеру). При самовоспламенении масла происходит мгновенное и резкое повышение его т-ры за счет тепла экзотермич. р-ции. Испытывали ряд компрессорных масел из бакинских и сернистых нефтей с целью относительной оценки безопасности применения последних в сравнении с товарными компрессорными маслами из бакинских нефтей. Показано, что все образцы масел из сернистых нефтей по сравнению с аналогичными товарными маслами из бакинских нефтей характеризуются значительно меньшей устойчивостью к окислению воздухом, сжатым до 50 и 100 ат. Компрессорные масла М из сернистых нефтей образуют в 1,5 раза больше осадков при окислении и самовоспламеняются в интервале т-р 200—220°. При окислении этих масел выделяются отложения двух видов: сухие сажеобразные в верхней части стенок камеры и гудрообразная масса на дне камеры. Масла той же марки из бакинских нефтей не самовоспламеняются при нагреве до 260° и при окислении их образуются однородные осадки. Автор считает, что одновременное образование осадков двух видов при окислении компрессорных масел из сернистых нефтей вызывается наличием в головных фракциях масла нестойких компонентов. Результаты исследования на безопасность применения компрессорных масел из сернистых нефтей подтверждены при испытании компрессорных масел М в эксплуатационных условиях на воздушных компрессорах 2СГ—50. Предложено перед применением компрессорных масел из сернистых нефтей удалять из легких фракций этих масел малостойкие компоненты, обуславливающие нагарообразование и интенсификацию окисления масел. И. Руденская

**5M230.** Судовые трансмиссионные масла с противозадирными присадками. Newman A. D. Extreme-pressure lubricants for marine gears, «Scient. Lubricat.», 1959, 11, № 12, 35—39 (англ.).—Рассмотрены назначение и условия работы трансмиссионных масел с противозадирными присадками в морских условиях, достижения в разработке трансмиссионных масел, результаты и перспективы их применения. В. Щекин

**5M231.** Новая противозадирная добавка к смазочным маслам. Bonilauri Dino. Lazione «anti — wear» di un nuovo additivo Sinclair. «Rivoluzione industr.», 1960, 8, № 90, 40—42 (итал.).—Кратко сообщается о противозадирной присадке к смазочным маслам, содержащей растворимое в масле органич. соединение никеля, способное образовывать защитный слой на трущихся поверхностях, благодаря чему износ понижается на 80%. Смазка разработана фирмой Синклер (США).

**5M232.** Влияние дихлордиформетана на свойства изоляционного масла. Yamaoka Michihiko. «Фудзи дэихо, Fuji Electr. J.», 1960, 33, № 8, 610—616 (японск.; рез. англ.).—Описаны свойства и способы получения дихлордиформетана (I), а также влияние его на хим., физ. и электр. свойства изоляционного масла в связи с применением фреоновых детекторов. Найдено, что I не влияет на хим. свойства масла, но снижает его диэлектрич. прочность. И. Берлин

**5M233.** Некоторые данные об активности присадок, содержащих группу — СС<sub>3</sub>. Санин П. И., Шепелева Е. С., Клейменов Б. В. «Химия и технол.

топлив  
и после  
содержи  
жающих  
зок. Да  
вой мн  
опытно  
вязкост  
группно  
ностью  
сравни  
ности и  
ния, со  
трихлю  
дит по  
ние гр  
форори  
нитель  
хлорм  
мере с

5M2

масла  
п о в  
41.—П  
стве в  
Указа  
работ  
ных и  
ны в  
добав  
Прив  
износ  
ных  
двигат  
лах  
5M  
док с  
сел.  
сти к  
ми р  
сия  
алли  
long  
oils.  
Ma  
visce  
Zia  
mo  
the  
ral  
ally  
1958  
И.  
(вя  
лау  
зул  
824)  
лом  
час  
бол  
от  
фу  
его

ал  
ко  
ал  
ке  
ал  
см  
не  
че  
ме

топлив и масел», 1960, № 8, 24—28.—Проведены синтез и исследование сравнительной активности соединений, содержащих группу  $-\text{CCl}_3$ , в качестве присадок, понижающих износ при трении в условиях высоких нагрузок. Для испытания, осуществляемого на 4-шариковой машине трения, применялись р-ры присадок в опытном образце масла высокой степени чистоты с вязкостью 20,8 сст при 50°. Показано, что соединения с группой  $-\text{CCl}_3$  характеризуются специфич. активностью, обусловленной наличием этой группы, за счет сравнительно подвижного хлора которой на поверхности металла образуется хлоридная пленка. Соединения, содержащие группу  $-\text{CCl}_3$  и фосфор, напр. эфиры трихлорметилфосфиновой к-ты  $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OR})_2$ , превосходят по своей эффективности тетрахлоралканы. Влияние группы  $-\text{CCl}_3$  на противозносные свойства фосфорорганич. соединений установлено также при сравнительном исследовании бутильных эфиров метил- и трихлорметилфосфиновых к-т и на примере фосфитов — эфиров фосфористой кислоты.

И. Берлин  
5М234. Применение высокополимеров в смазочных маслах. Семенидо Е. Г., Щеголев Н. В., Шаронов В. И. «Вести. машиностроения», 1960, № 7, 38—41.—Приведены типы полимеров, применяемых в качестве вязкостных присадок, и общие требования к ним. Указан характер изменений полимеров в масле при работе двигателя, данные по совместимости вязкостных присадок с присадками другого типа. Сопоставлены вязкостные характеристики масел с полимерными добавками с вязкостными свойствами обычных масел. Приведены данные, характеризующие уменьшение износа деталей двигателей при применении загущенных масел, сравнительные данные по износу деталей двигателя ГАЗ-51 и дизеля при работе на разных маслах. Библ. 17 назв.

И. Руденская  
5М235. Исследование влияния фенольных присадок с длинными цепями на вязкость минеральных масел. Часть II. Установление обобщенной закономерности вязкостной депрессии смесей масел с соединениями ряда бхилауанола. Часть III. Вязкостная депрессия смесей масел с аллилфенолом, аллилбензолом и аллилпрокатехином. Studies in the influence of longchain phenolic additives on the viscosity of mineral oils. Part II. Zia-ur-Rahman, Qurashi Mazhar Mahmood. Derivation of a generalized law for the viscosity depression in the bhillawanol series. Part III. Zia-ur-Rahman, Qurashi Mazhar Mahmood, Hahn George. Measurement and analysis of the viscosity depression occurring in mixtures of mineral oils with (A) allylphenol, (B) allylbenzene and (C) allylcatechol. «Pakistan J. Scient. and Industr. Res.», 1958, 1, № 3, 214—220; № 4, 284—292 (англ.).—II. Определены вязкости при 40° смесей минер. масла (вязкость 4,9 сст при 40°) с диметилловым эфиром бхилауанола (вязкость 5,05 сст при 40°). Из анализа результатов, полученных в части I (РЖХим, 1960, № 20, 62458), по вязкости смесей минер. масел с бхилауанолом (I) и с монометилловым эфиром I, и полученных в части II, сделан вывод, что депрессия вязкости смесей более зависит от вязкости фенольного соединения, чем от присутствия в нем свободных ОН-групп. Выведена функция, описывающая вязкость смесей масел с I и его эфирами в зависимости от конц-ии.

III. Синтезированы аллилфенол, аллилбензол и аллилпрокатехин и определены вязкости смесей (оба компонента смеси примерно одинаковой вязкости) аллилфенола с минер. маслом при 40°, аллилбензола с керосином + м-гептан (или + петр. эф.) при 40° и аллилпрокатехина с минер. маслом при т-рах полной смешиваемости (80—180°). Смеси с аллильными соединениями показывают большую депрессию вязкости, чем смеси с соединениями I, и для них требуется измененный коэф. в функции зависимости вязкости от

конц-ии, выведенной для соединений I, что авторы приписывают большому влиянию полярного фенольного ядра в аллильных соединениях, ввиду более короткой аллильной цепи.

А. Равинович  
5М236. Фторуглеводороды. Stacey M. El fluorocarbono. Un nuevo capitulo en la quimica fundamental e industrial. «Quimica», 1960, № 83, 21—24 (исп.).—Рассматриваются области применения и перспективы использования фторзамещ. углеводородов и их производных в технике.

В. Щекин  
5М237. Практическое использование результатов анализа смазочных масел для правильной эксплуатации двигателей внутреннего сгорания. Scruggs William E. Lube — oil analysis. A practical tool in preventive maintenance. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 2, 80—83 (англ.).—Показано практич. использование данных систематич. определения свойств смазочных масел (вязкости, содержания воды, золы, числа нейтр-ции, растворимости в эфире и хлороформе) в работающих двигателях для контроля за правильностью их эксплуатации. Поясняется связь между различными характеристиками смазочных масел и нарушениями в работе двигателя, вызывающими их изменение. Приведены примеры записи и интерпретации результатов анализа.

В. Щекин  
5М238. Сурепное масло как компонент консистентных смазок. Grindrod J. Rapeseed oil as a component of lubricating grease. «Scient. Lubricat.», 1960, 12, № 3, 21, 24 (англ.).—В связи с дороговизной 12-оксистеариновой к-ты, которая считается лучшим сырьем для получения консистентных смазок (КС) на Li-мылах, канадская фирма Western Oil Co. Ltd разработала и приготовила опытную партию КС на Li-мыле гидрированного сурепного (рапсового) масла. Эта смазка в настоящее время проходит испытания в узлах трения автомобилей различных типов. Лабор. испытания показали, что она пригодна в качестве универсальной КС при т-рах  $< -24^\circ$ , сохраняет структуру и смазочные свойства до 150°, водоустойчива, механически стабильна при перемешивании в стандартной мешалке, хорошо защищает от коррозии. Ее консистенция меньше меняется с т-рой, чем у КС из Li-мыла на 12-оксистеариновой кислоте.

П. Каждан  
5М239. Пластичные (консистентные) смазки на комплексных мылах. Vámos Endre. Komplex gőpzsírok. «Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.», 1960, 13, № 4, 417—435 (венг.).—Обзорная статья о развитии произ-ва пластичных смазок (ПС) особенно на комплексных мылах. Изложены теоретич. взгляды разных авторов на структуру Na-, Li-, Ca- и Al-смазок, ПС, загущенных комплексными мылами. Рассмотрены принципы произ-ва, состав и основные физ.-хим. характеристики ПС, загущенных комплексными мылами, высоко- и низкомолекулярных органич. к-т или их соединений. Указывается, что в некоторых странах произ-во ПС на комплексных в основном Ca- и Ba-мылах уже в настоящее время достигает 50% от общего произ-ва ПС. Библ. 56 назв.

С. Розенфельд  
5М240. Химические изменения твердых смазок (мыл) при протяжке проволоки. Funke Paul, Jr, Werdelmann Bruno, Lueg Werner. Chemische Veränderung von Schmierstoffen auf Seifengrundlage beim Drahtziehen. «Stahl und Eisen», 1960, 80, № 14, 918—925 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследованы Na-мыла жирных к-т  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  и  $\text{C}_{18}$  (95%-ной чистоты), использовавшиеся в качестве смазок при протяжке стальной проволоки с содержанием 0,03 и 0,58% С. Показано, что толщина слоя смазки, остающейся на проволоке, зависит от длины цепи молекулы жирной к-ты; для стеарата Na толщина слоя составляет 30—31 000 Å, для мыл других к-т 20—22 000 Å. На проволоке с содержанием 0,58% С толщина пленки смазки оказалась примерно в 4 раза меньше, чем на проволоке, содержащей 0,03% С. Исследование изме-



нения хим. состава смазки методами фракционной дистилляции и хроматографии. показало, что в процессе протяжки проволоки образуются молекулы мыла с более длинными и более короткими цепями, чем у исходного мыла. Максим. изменения состава мыла наблюдаются для стеарата Na.

**5M241. Металлические смазки.** Rooswinkel Gerrit. Metalliska smörjmedel. «Tekn. inform», 1960, 15, № 3, 250, 257—258, 299 (шведск.; рез. англ.).— В США выпущена металлич. смазка, состоящая из комбинации более чем 20 различных металлов и их сплавов. В состав смазки входят мягкие металлы, напр. индий, галлий и т. д. Эти металлич. компоненты смешиваются с соответствующими носителями и добавками, улучшающими адгезию смазки к трущимся поверхностям. В качестве носителей применяют нефтепродукты и синтетич. жидкости. Металлич. смазка наносится в виде смазочной пленки толщиной ~2 м. Пленка устойчива к коррозии. В зависимости от выбора носителя можно создавать смазки любой консистенции. В отдельных случаях применяют летучие носители, которые, испаряясь, оставляют сухую пленку металлич. смазки на трущихся поверхностях. Нанесение металлич. смазки на трущиеся поверхности периодически повторяется, но срок службы смазки значительно больше, чем обычных смазочных материалов. Применение металлич. смазки дает значительные преимущества по сравнению с использованием смазочных материалов других типов, в том числе смазок на основе  $\text{MoS}_2$ .

**5M242. Производство некоторых видов вазелина из центрально-сычуаньской нефти.**—Шию лянчжи, Shiyu lianzhi», 1960, № 3, 40—42 (кит.).—Приведена технология, схема и подробное описание режима получения вазелина из фракций центрально-сычуаньской нефти (характеристика которых приведена), получаемых на Шанхайском нефтеперерабатывающем з-де (КНР), с применением высокотемпературной очистки отбеливающими землями. Качеств. показатели вырабатываемого желтого вазелина: т. капл. 51,5°, вязкость 49 сст при 60°, кислотность 0,0076 мг KOH, зольность 0,0090%, механич. примеси 0,0129%.

**5M243. Нафтеновые кислоты и нафтенаты.** Maass W. F., Buchspieß-Paulentz E., Stincky F. Naphthensäuren und Naphthenate. «Seifen-Ole-Fette-Wachse», 1960, 86, № 2, 41—44 (нем.).—Обзор литературы по вопросу о происхождении нафтеновых к-т и их выделении в чистом виде. Приведен метод аминного расщепления нафтеновых к-т по Шмидту. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 23, 93987.

**5M244. Разработка ускоренных методов решения уравнений фазового состояния углеводородных систем.** Гужов А. И. В сб. «Развитие газ. пром-сти СССР». М., Гостотехиздат, 1960, 188—194.—Предложен графич. способ решения ур-ний фазового состояния углеводородных систем и простой прибор типа логарифмич. линейки. Приведено описание прибора, принципиальная электрическая схема для двухкомпонентных смесей и номограмма для решения уравнений.

**5M245. Быстрый способ сжигания для определения фосфора в нефтепродуктах.** Gedansky S. J., Bowen J. E., Milner O. I. Rapid combustion method for determination of phosphorus in petroleum products. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 11, 1447—1449 (англ.).—Разработан метод, в котором органич. связанный P переводят в ионную форму быстрым сжиганием в  $\text{O}_2$  и расплавлением в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; полученный фосфат определяют колориметрически в виде восстановленного фосфомолабдата. Способ позволяет за < 20 мин. проанализировать образец, содержащий 0,003—4% P. Отклонение результатов составляет 0,0016 для образцов нефтепро-

дуктов, содержащих 0,024—0,39% P. Приведены методика и описание аппаратуры.

**5M246. Быстрое химическое определение железа, никеля и ванадия в нефтепродуктах.** Forrester J. S., Jones J. L. Rapid chemical determination of iron, nickel, and vanadium in petroleum oils. «Anal. Chem.», 1960, 32, № 11, 1443—1446 (англ.).—Метод, позволяющий определять следы указанных металлов в нефтепродуктах в течение 2 час., заключается в быстром озолении навески продукта перхлоратом с последующим колориметрич. определением. Установлено, что  $\alpha$ -фурилдиоксим и 3,3-диметилнафтидин являются хорошими реагентами для определения Ni и V, а батофенантролин и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин — реагентами для определения Fe. Приведена методика определения.

**5M247. Разделение высокомолекулярных углеводородов нефти путем комбинирования методов молекулярной перегонки и хроматографии.** Сергиенко С. Р., Ножкина И. А., Майоров Л. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 2, 279—286.—Из высокомолекулярной части ромашкинской нефти, кипящей > 325°, освобожденной от смолисто-асфальтеновой части и содержащей 39% метано-нафтенных и 59% ароматич. углеводородов, мол. перегонкой при разрежении  $1 \cdot 10^4$  мм в аппарате кубового типа получили 4 дистиллятных и остаточную фракции, в каждой из которых определялось хроматографически содержание метано-нафтенных, моноциклоароматич. и конденсированных бициклоароматич. углеводородов. На основе физ.-хим., хим. данных и структурно-группового анализа этих фракций показана высокая эффективность описанного метода для разделения смесей высокомолекулярных соединений нефти на основные структурные группы соединений с близкими мол. весами. Сернистые соединения концентрируются в основном в бициклоароматич. соединениях; > 80% метано-нафтенных углеводородов при мол. перегонке концентрируются в первых двух фракциях, а основная часть моноциклич. ароматич. соединений — в остатке.

**5M248. Прибор и метод для быстрой качественной оценки испаряемости нефтепродуктов.** Torham W. H. Un metodo rapido di distillazione per controlli qualitativi di prodotti petroliferi. «Lab. scient.», 1960, 8, № 2, 39—44 (итал.).—Описаны прибор и метод, в котором быстрая качеств. оценка испаряемости нефтепродукта производится по величине отгона при заданной т-ре. Прибор состоит из электроплитки, перегонной колбы емк. 25 мл, холодильника и мерника для отгона. Т-ра внутри колбы измеряется термометром, показания которой подаются на регистрирующий прибор и реле автоматически выключают плитку после достижения заданной т-ры. Для определения требуется 10 мл образца и ~10 мин. Результаты совпадают с получаемыми стандартными методами.

**5M249. Микроструктурный анализ.** Абезгауз И. М. «Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-та», 1960, вып. 27, 77—79.—Разработана методика для определения микроструктуры кристаллов парафинов и церезинов: каплю продукта, расплавленного при т-ре на 20—30° выше т-ры плавления, равномерно наносят (размазывают ребром покровного стекла) на предметное стекло, нагретое до той же т-ры, затем выдерживают в термостате 1 час при 110—120° и охлаждают в отключенном термостате 24 часа до 20° при скорости охлаждения 1—2° в 1 мин. По второму варианту стекло с мазком продукта охлаждают на воздухе от 120 до 20° со скоростью 40° в 1 мин. Микроструктуру охлажд. мазка рассматривают в поляризованном свете при увеличении в 120 раз.

**5M250. Анализ углеводородных газов методом газожидкостной хроматографии.** Колобихин В. А., Романов И. Б. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и.

ин-т техн. по химии дика ана. при помо. неподвиж. ла, диэти. поронко. деление и. тод реко.

**5M251. анализ** on of «Instrum. (англ.).—ры для г. тография. matograp. (англ.).—графия и. 33 инди. дорогов. хромато. дователи. 3 м.

**5M252. sel of d. täts — D. fung», (франц.). уд. весом. нием S. 40, 60 и 2000 атм. (Naturw. цент в. матич. у. положен. структу. состав, и. вязкости. тельный. родов м. липовой. присадо. вх S. и. завис. мые ав. торов п. различ.**

**5M253. ской де. универ. par mic. tes «m. № 2, 41. потери. цими. destru. бирки. ся иссл. стали. ней ск. проб в. ми ма. Практи. 20 мин. личны. кости. Прибо. щие с. прокач.**

ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 3 (15), 14—18.—Предложена методика анализа и разделения смесей углеводородов  $C_4$  при помощи газожидкостной хроматографии. Жидкой неподвижной фазой служит р-р в глицоле нитробензола, диэтиламина и 40%-ный р-р  $AgNO_3$ , нанесенных на порошкообразный диатомит. Достигнуто полное разделение изобутана, *n*-бутана, бутена-1 и бутена-2. Метод рекомендован для практич. использования.

А. Некрасов

**5M251. Газовая хроматография в применении к анализу природного газа.** Erickson E. L. Application of chromatography to natural-gas analysis. «Instrum. and Control Syst.», 1960, 33, № 8, 1362—1365 (англ.).—Описание современной методики и аппаратуры для газовой хроматографии.

А. Некрасов

**5M252. Анализ нефти при помощи газовой хроматографии.** Winters John C. Crude analysis by chromatography. «Oil and Gas J.», 1960, 58, № 24, 138, 140 (англ.).—Рассмотрены достижения газовой хроматографии нефти и приведено процентное содержание 33 индивидуальных углеводородов  $C_2$ — $C_7$  и 2 углеводородов  $C_8$  в 4 нефтях, определенное путем газовой хроматографии нефти (навеска ~0,05 мл) на 3 последовательно анализирующих колоннах длиной 8,5, 12 и 3 м.

А. Равикович

**5M253. О зависимости вязкости минеральных масел от давления.** Kuss Eduard. Über das Viskositäts-Druckverhalten von Mineralölen. «Materialprüfung», 1960, 2, № 6, 189—197 (нем.; рез. англ., франц.).—У 30 образцов минер. масел с известными уд. весом, *nD*, мол. весом, анилиновой точкой, содержанием S и групповым составом по Ватерману при 25, 40, 60 и 80° определялась вязкость под давлением до 2000 атм в сконструированном автором вискозиметре (Naturwiss., 1946, 33, № 10, 312—315). Пьезокэффициент вязкости масел с повышенным содержанием ароматич. углеводородов явно увеличивается. В противоположность индивидуальным углеводородам такие структурные характеристики, как напр. групповой состав, недостаточны для определения зависимости вязкости от давления; необходимо учитывать дополнительный фактор — степень разветвленности углеводородов масла, достаточно точно характеризующую анилиновой точкой исследуемого масла. Введение в масла присадок (нафтенат Pb и др.), высокие содержание в них S и ароматич. углеводородов также сказывается на зависимости вязкости масла от давления. Рекомендуемые автором методы учета всех перечисленных факторов позволяют предсказывать вязкость масел при различных давлениях с точностью до 5—7%.

С. Розенфельд

**5M254. Применение микроприбора для механической деструкции к исследованию понижения вязкости универсальных смазочных масел.** Batique G. Etude par microbroyage de la perte de viscosité des huiles dites «multigrades». «Rev. Inst. franc. pétrole», 1960, 15, № 2, 419—430 (франц.; рез. англ., исп.).—Для изучения потери вязкости (ПВ) смазочными маслами, содержащими вязкостные присадки, под влиянием механич. деструкции, применен микроприбор, состоящий из пробирки из стекла «Пирекс» емк. 30 мл, куда помещается исследуемый образец, и мешалки из нержавеющей стали с режущими лопастями, вращающейся со средней скоростью 24 000 об/мин. Прибор допускает отбор проб в ходе испытания. Опыты проводили с моторными маслами, содержащими 5% вязкостной присадки. Практически постоянная вязкость достигалась через 20 мин. после начала опыта. Падение вязкости у различных образцов составляло 0,5—15%, индекс вязкости (ИВ) за то же время менялся всего на 0,2—3%. Прибор дает воспроизводимые результаты, совпадающие с данными, получаемыми стандартным методом прокачивания масел. Аппаратура применена для опре-

деления механич. стабильности 1%-ных р-ров полибутилена (ПБ), с мол. весом от 3 до 140 тыс., в масле. Для образцов ПБ с мол. весом до 20 тыс. ПВ незначительна. С полимерами большего мол. веса ПВ достигает 45—72%, причем конечные величины вязкости р-ров, содержащих ПБ с мол. в. 80—140 тыс., и значения их ИВ примерно одинаковы, соответствуя мол. весу ПБ ~30 тыс. Прямым опытом показано, что ПВ р-рами ПБ с низким мол. весом связан с деструкцией ПБ с высоким мол. весом, присутствующим в качестве примеси. Установлено, что ПВ больше в маслах с низким ИВ, чем в маслах с высоким ИВ. Указывается, что при увеличении скорости перемешивания и величины лопастей прибора он может быть применен к исследованию гидравлич. жидкостей, для которых неприменимы обычные методы испытания.

В. Щекин

**5M255. Методы испытания смазочных масел и их практическое значение.**—Significance of specific lubricant tests. «Lubrication», 1959, 45, № 10, 133—144 (англ.).—Кратко описываются методы и поясняется значение определения содержания воды, нерастворимых примесей, серы, коррозионной агрессивности, анилиновой точки, поверхностного натяжения, диэлектрич. постоянной и эмульгирующей способности смазочных масел.

В. Щекин

**5M256. Контрольно-решающий аппарат для регулирования технологических процессов.** Wall Robert F. Ein Analog-Rechengérat für die Verfahrensregelung. «Erdöl und Kohle», 1960, 13, № 1, 35—36 (нем.).—Описывается контрольно-решающий аппарат американской фирмы Monsanto Chemical Co. так называемый «аналог-решающий» прибор (А) для регулирования хим. и нефтеперерабатывающих процессов. А подходит более всего к регулированию процессов дистилляции, осуществляя точный контроль, устойчивую работу и высокую эффективность дистилляции. Приведена схема установки А с дистилляционной колонной. Точность прибора 1%. Гарантируется непрерывная работа в течение 100 000 час. А перерабатывает полученные непрерывным хроматографич. анализом данные по входному продукту, а также температурные импульсы сверху и низа колонны в соответствующие команды аппаратам и механизмам, поддерживая процесс и давая чистоту продукта до 99%. Прибор работает по задаваемой программе, составленной на основании эксперим. данных и решения ур-ний, описывающих процесс.

Г. Стельмах

**5M257. Исследование каталитической деструктивной гидрогенизации гудрона ромашкинской нефти под давлением 30 атмосфер.** Голосов С. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1960

**5M258. Способ и аппаратура для переработки битуминозных песков.** Berg Clyde H. O. Tar sand distillation process and apparatus. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2905595, 22.09.59.—Сырой битуминозный песок (БП) и горячий песок подают в верхний конец зоны отгонки (ЗО), главная ось которой наклонена и составляет относительно небольшой угол с горизонтом. Горячий песок подают в кол-ве, достаточном для поддержания в ЗО т-ры 371—649°, при которой из сырого БП отгоняются углеводородные продукты. Т-ра горячего песка 538—1926°, кол-во его от 0,5 до 5 т на 1 т сырого БП. В ЗО происходит тесное перемешивание сырого БП с горячим песком, смесь в виде плотного слоя проходит через ЗО к ее нижнему концу при отсутствии заметных кол-в в-в, способных химически взаимодействовать с углеводородами. Продолжительность нахождения песка в ЗО составляет 0,1—10 час. Отдувочный газ, вводимый в нижний конец ЗО, проходит ЗО навстречу плотному слою при тесном контакте с ним. Скорость отдувочного газа недостаточна

для суспендирования смеси песка в 30. Паровая фаза, содержащая отогнанные углеводороды и отдувочный газ, выводится из 30. Газообразные в нормальных условиях компоненты паровой фазы выделяются из нее и часть этих компонентов подается в 30 в качестве отдувочного газа. Из нижнего конца 30 выводится песок, содержащий горючие в-ва. Часть этого песка поступает в относительно тонкий слой песка, находящийся в нижней части вытянутой в вертикальном направлении зоны горения. Описано устройство для выжигания горючих в-в с подачей  $O_2$ -содержащего газа. Горючий песок со значительно уменьшенным содержанием горючих в-в выводится из слоя, часть песка поступает в 30. Пример. При переработке сырого БП, содержащего 1% воды, 12,1% углеводородных в-в и 86,9% песка, получается (в % на углеводородную часть БП): конденсируемого коксового дистиллята 72,8 (уд. в. 0,9396), кокса 18,3 (~70% этого кол-ва выжигается для получения тепла, необходимого в процессе), газа 8,9. Приведены описание аппаратуры и технологич. схема процесса.

**5M259. Разрушение нефтяных эмульсий.** Hann Paul D. Breaking crude oil emulsions. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2907717, 6.10.59.—Водонефтяную эмульсию с целью ее разрушения вводят в отстойник в смеси с кусочками пористого твердого полиэтилена или полистирола, пропитанного жидким деэмульгатором. Уд. вес полимера должен находиться между уд. весами нефти и воды, благодаря чему он находится при отстое в слое эмульсии. Из отстойника выводят деэмульсированную нефть, воду и из средней его части некоторое кол-во неразложившейся эмульсии в смеси с кусочками полимера, последние отделяют от эмульсии, промывают, пропитывают свежим деэмульгатором и вновь применяют для разрушения эмульсий. Для придания полимеру необходимого уд. веса можно при отливке добавлять в него железные опилки. Применение твердого полимера, пропитанного деэмульгатором, для разрушения эмульсий по сравнению с обычным способом добавления деэмульгатора в эмульсию сокращает расход деэмульгатора и повышает эффективность его действия.

**5M260. Процесс перегонки с однократным испарением.** Owen Charley H. Flash distillation process. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2865835, 23.12.58.—В различные секции ректификационной колонны раздельно вводят четыре потока фракционируемого сырья различного типа, а образующиеся пары раздельно выводятся и конденсируются. Исходным сырьем (1-й поток) является отбензиненная нефть, остаток от однократного испарения которой подвергается легкому крекингу при 465—515°. Остаток от этого процесса образует 2-й поток и дает при однократном испарении 2-й остаток, поступающий на повторный крекинг при  $t$ -ре 490—540°. Остаток от повторного крекинга образует 3-й поток, а дистиллят от однократного испарения этого остатка вновь поступает на крекинг и получаемый при этом остаток образует 4-й поток. В результате получают прямогонный газойль, ароматизированный газойль и пек. Приведена схема.

**5M261. Способ и аппаратура для дистилляции нефтяных углеводородов.** Helmers Carl J. Process and apparatus for distilling petroleum hydrocarbons. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2904509, 15.09.59.—В предлагаемом способе тяжелое нефтяное сырье нагревают под давлением в трубчатой печи и затем впрыскивают в виде распыленной струи по направлению оси горизонтальной цилиндрич. вакуумной камеры, вдоль цилиндрич. стенки которой расположены змеевики, обогреваемые (до 650—815°) расплавленной солью или электричеством. Неиспарившиеся капли жидкости в струе дополнительно нагреваются теплом радиации змеевиков (не соприкасающихся со струей)

и испаряются. Поток паров после прохождения части камеры, нагреваемой змеевиками, проходит через электр. осадитель для удаления оставшихся капель жидкости и частиц твердых в-в. Приведены схемы аппаратуры.

**5M262. Приспособление для уплотняющего кольца плавающих крыш резервуаров для нефтепродуктов.** Dispositif pour anneau d'étanchéité de toit flottant de tanks à produits pétroliers et similaires. [Soc. An. Mercantile Marine Engineering & Graving Docks Co.]. Бельг. пат. 545680, 9.10.59.—Уплотняющее кольцо образовано из гибких стальных сегментов, которые связаны между собой вертикальными соединениями из СК, так что кольцо может расширяться; плавающая крыша окружена этим кольцом; кольцо имеет ряд радиально направленных внутрь резервуара скоб, каждая из которых несет опорный элемент; на цилиндрич. стенке плавающей крыши против каждой скобы кольца также имеется по одной скобе, с удлиненным отверстием, наклоненным под углом ~45°, имеющим форму дуги окружности и ширину, равную диаметру опорного элемента, который входит в данное отверстие; верхняя и нижняя кромки кольца слегка загнуты внутрь резервуара и между верхней кромкой уплотняющего кольца и верхним краем плавающей крыши помещается мембрана из СК.

**5M263. Способ обработки углеводородов.** Gwin Gilmore T., Hill Boyd N., Manne Richard S., Peet Nick P., Shepherd George R. L., Souby Armand M. Hydrocarbon treating process. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2925374, 16.02.60.—Остаточную нефтяную фракцию, состоящую в основном из компонентов, выкипающих при  $t$ -рах > 510°, деасфальтируют сжиженными углеводородами нормального строения ( $C_3H_8$  и  $C_4H_{10}$ ), полученный деасфальтизат с коксовым числом по Конрадсону 4,5—6,5 смешивают с прямогонным газойлем с  $t$ . кип. 340—510°, обрабатывают  $H_2$  в присутствии Со-Мо-катализатора на носителе при давл. 50—65 (52—60) атм,  $t$ -ре 350—400 (370—400°), объемной скорости 1—3 (1—2) об/об/час, кол-ве  $H_2$  70—350 (90) м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> деасфальтизата, в результате чего получают высококачественное сырье для каталитич. крекинга с коксовым числом ≤ 4%. Содержание Ni также снижается (в примере с  $1,88 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ). Приведена схема процесса.

**5M264. Производство средних нефтяных дистиллятов.** Gladrow Elroy Merle, Mason Ralph Burgess, Kimberlin Charles Newton, Jr., Arey William Floyd, Jr. Production of middle distillates. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2927072, 1.03.60.—Парафиновый низкооктановый нефтяной дистиллят типа бензина или бензиновых фракций, направляют в зону термич. крекинга, где поддерживают условия для сравнительно низкой степени превращения (давл. 3,5—28 атм,  $t$ -ра 510—620°), образующиеся олефиновые углеводороды направляют в зону конверсии для полимеризации и алкилирования, в которой находится смешанный окисный катализатор, суспендированный в жидкой фазе (магнийсиликатный или алюмосиликатный) в кол-ве 1—25% от веса сырья, в этой зоне давл. 42—210 атм,  $t$ -ра 150—400°. В результате получают с хорошими выходами средние дистилляты, пригодные для применения в качестве реактивных, тракторных топлив и пр. При конверсии олефинового низкокипящего дистиллята полимеризацию и алкилирование проводят в присутствии алюмосиликатного катализатора при  $t$ -ре 150—400°, давл. 42—210 атм и объемной скорости 0,2—2,0. В варианте метода прямогонное сырье конвертируют в смеси с олефинсодержащим дистиллятом, причем жидкофазное состояние поддерживают в процессе путем рециркуляции высококипящего компонента. Приведена схема установок.

И. Берлин

5M265. Кокса в теплообменнике. bon cop. США 2907717, 6.10.59. конверсия, заключая отлагая реактор непрерывно и в функции быть по ния изм. автомат. го сырья соб. при сней бу. схема у. 5M266. матери. Kirk B. culating. США 2907717, 6.10.59. водород. матери. нимае. предт. жения. подьем. му коп. конвер. щейся. ют сни. шепе. дится. диамет. рость. 1. 5M267. желых. Snide. cess for. velom. предпа. качест. ка. Ис. в мягк. гошкой. ток; по. 5—200. -2 волю. реакто. бы сип. ра и. ния 1-. лют. как це. кинга. гидро. перего. проду. тич. к. щем к. атора. 2-й рез. кинга. бензин. котор. кинга. газойль. 5M268. родов. цирку. 35 хп.



5M265. Автоматическое регулирование отложений кокса в процессе конверсии углеводородов с твердым теплоносителем. Kilpatrick Myron O. Hydrocarbon conversion system. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2906792, 29.09.59.—Усовершенствование процесса конверсии углеводородов с твердым теплоносителем заключается в ведении автоматич. контроля за кол-вом отлагающегося кокса, автоматизации его выжиги и автоматич. регулирования периода выжиги кокса из реактора и нагревателя. Для этой цели используется непрерывная регистрация перепада давления на входе и выходе из реактора, который для нормального функционирования реактора и нагревателя должен быть не более некоторой заданной величины. Показания измерительных приборов подаются на аппаратуру, автоматически регулирующую подачу конвертируемого сырья, пара или воздуха в реактор. Указанный способ применен в процессе получения этилена конверсией бутана с водяным паром при 870°. Приведена схема установки и ее описание. В. Щекин

5M266. Циркуляция измельченного контактного материала в процессах конверсии углеводородов. Kirkbride Chalmer G., Dart Jack C. Art of circulating contact material. [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2915459, 1.12.59.—В установках конверсии углеводородов циркулирующий измельченный контактный материал (KM) (катализатор или теплоноситель) поднимает по трубе (Т) при помощи газ-лифта. Для предотвращения повышения скорости KM по мере движения вверх, вызываемого увеличением объема поднимаемого газа по направлению к верхнему выходному концу Т, вследствие падения давления газа и р-ций конверсии (в случае углеводородного газа и Т, являющейся реактором), диаметр Т постепенно увеличивают снизу вверх, при этом для длины Т ~ 45 м отношение верхнего диаметра к нижнему должно находиться в пределах 1,28—1,68. Указанный переменный диаметр Т обеспечивает примерно равномерную скорость KM по всей длине Т. А. Равикович

5M267. Комбинированный процесс конверсии тяжелых нефтяных остатков. Abbott Mortimer D., Snider Warren L., Liedholm George E. Process for the conversion of heavy residual oils. [Shell Development Co.]. Пат. США 2915457, 1.12.59.—Процесс предназначен для получения максим. выхода высококачественного бензина из тяжелого нефтяного остатка. Исходный остаток подвергают термич. крекингу в мягких условиях, продукт крекинга разделяют перегонкой при 0—7 атм на газ, бензин, газойль-1 и остаток; последний разделяют вакуумной перегонкой при 5—200 мм рт. ст. на газойль-2 и остаток. Газойль-1 и -2 совместно подвергают каталитич. крекингу в 1-м реакторе типа подъемной трубы, пропускающей через трубу снизу вверх смесь суспендированного катализатора и паров сырья при 510—565° и времени пребывания 1—5 сек.; продукт крекинга 1-го реактора разделяют перегонкой на газ, бензин, который выводят как целевой продукт, и газойль-3. Бензин термич. крекинга и газойль-3 совместно подвергают каталитич. гидрогенизации и продукт гидрогенизации разделяют перегонкой на газ, бензин, выводимый как целевой продукт, и газойль-4. Последний подвергают каталитич. крекингу при 425—485° во 2-м реакторе, содержащем кипящий слой катализатора. Циркуляцию катализатора осуществляют последовательно: 1-й реактор — 2-й реактор — регенератор — 1-й реактор. Продукт крекинга 2-го реактора разделяют перегонкой на газ, бензин, выводимый как целевой продукт, и газойль-5, который можно рециркулировать во 2-й реактор крекинга или направить на гидрогенизацию совместно с газойлем-3. Дана технологич. схема. А. Равикович

5M268. Способ и аппарат для конверсии углеводородов с использованием углеводородного сырья и рециркулирующего газа, содержащего твердые частицы.

Rosinski Edward J. Method and apparatus for hydrocarbon conversion employing hydrocarbon reactant and recycle gas containing solid particles. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2905633, 22.09.59.—При гидроформинге и других процессах конверсии углеводородов под давлением (35 атм) рециркулирующий газ (РГ) содержит твердые частицы продуктов сероводородной коррозии металла, эти частицы задерживаются стационарным слоем катализатора (СК) и забивают в нем промежутки между частицами катализатора, вследствие чего повышается перепад давления при проходе паров сырья в смеси с РГ через СК. Предлагается смесь паров сырья и РГ освобождать от твердых частиц, перед прохождением смеси через СК (сверху вниз), в спец. циклоне, установленном в реакторе над СК. Приведена схема аппаратуры. М. Павловский

5M269. Горелка для осуществления крекинга жидких углеводородов посредством пламени, горящего ниже поверхности углеводородов, подвергающихся расщеплению. Platz Rolf, Kröper Hugo. Brenner für die Durchführung des Verfahrens zur Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch eine Flamme, die unterhalb der Oberfläche der zu spaltenden Kohlenwasserstoffe brennt. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.G.]. Пат. ФРГ 1061316, 24.12.59.—Предлагается горелка из материала с хорошей теплопроводностью (напр., Cu) для крекинга нефти, с получением низкомолекулярных углеводородов, снабженная непосредственно после устройства, распыливающего сжигаемое топливо, расширением типа сопла Лавала с углом охвата 10—30°, глубина которого в 3—10 раз больше, чем диаметр шейки распыливающего устройства. Горелка обеспечивает 100%-ное превращение O<sub>2</sub>, либо O<sub>2</sub>-содержащего газа. Производительность горелки 32 кг топлива и 18 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> в час, причем образуется 48 м<sup>3</sup> газа, содержащего 0,03% O<sub>2</sub>. Дана схема горелки. Б. Энглин

5M270. Конверсия углеводородов. Smith Martin R. Hydrocarbon conversion system. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2883335, 21.04.59.—В эндотермич. процессе превращения углеводородов с низким соотношением катализатор:дистиллят тепло вносят рециркулирующим катализатором, нагретым при сжигании топлива. Приведен пример гидроформинга дистиллята с мол. в. 109,1 в условиях, при которых содержание кокса на катализаторе равно 1,4%. И. Берлин

5M271. Температурный контроль экзотермических реакций. Shabaker Hubert A. Temperature control of exothermic reactions. [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2918436, 22.12.59.—При регенерации катализатора, применяемого для крекинга углеводородов, регулирование т-ры процесса достигается ступенчатым отводом тепла в нескольких зонах охлаждения. Газы регенерации отделяются от поступающего вниз твердого катализатора, охлаждаются и при подъеме вверх в свою очередь охлаждают катализатор. Приведена схема регенератора. И. Берлин

5M272. Гидрокрекинг тяжелых нефтяных дистиллятов и катализатор для этого процесса. Hogan Robert J. Hydrocarbon conversion catalyst for use in the hydrocracking of hydrocarbon oils. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2926130, 23.02.60.—Тяжелую нефтяную фракцию контактируют с катализатором, состоящим из (вес. %) 1—10 Ni, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или NiS<sub>2</sub> и 0,01—10 Ag, Ag<sub>2</sub>O или Ag<sub>2</sub>S на пористом носителе (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликат) при т-ре 370—530°, давл. 35—350 атм, объемной скорости 0,1—10 в присутствии 180—1800 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, в результате чего указанная фракция подвергается гидрокрекингу и обессериванию. Пример. 124 г Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяют в 100 мл воды, 0,365 г AgNO<sub>3</sub> растворяют в 50 мл воды, р-ры объединяют, добавляют воды до 200 мл; полученным р-ром пропитывают γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с общей поверхностью 186 м<sup>2</sup>/г. Катализатор высушивают при 100° и прокалывают ~ 16 час. при 530°. И. Берлин

**5M273. Процесс гидроформинга с молибдено-алюмосиликатным катализатором.** Schricker Otto, Jr. Hydroforming process with molybdena on alumina-silica catalyst. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2916439, 8.12.59.—Нефтяной дистиллят контактирует с твердым мелкоабразивным катализатором (КТ) в псевдооживленном слое при повышенных  $t$ -рах (400—620°) и давлениях. КТ содержит 5—15 вес.%  $\text{MoO}_3$  на носителе, состоящем в большей части из активной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1—5 вес.%  $\text{SiO}_2$ . КТ готовят пропиткой носителя окисью молибдена, либо смещением их. Усовершенствование процесса гидроформинга состоит в нагреве КТ до 760—815° в течение 1—6 час. в потоке инертного газа, охлаждении КТ до  $t$ -ры  $\geq 400^\circ$  и немедленным вводе горячего КТ, имеющего  $t$ -ру  $\geq 400^\circ$ , в процесс гидроформинга. Пример. Были приготовлены КТ, содержавшие 10 вес.%  $\text{MoO}_3$ , нанесенной пропиткой на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащую 2,1 вес.%  $\text{SiO}_2$ . КТ нагревали в течение 6 час. до 760°, а контрольный КТ до 650°; затем КТ использовали в процессе гидроформинга прямогонного дистиллята с пределами кипения 95—165° при 490°, давл.  $\sim 14$  ат и подаче 900  $\text{м}^3/\text{м}^3$   $\text{H}_2$  без рециркуляции и 0,7 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что максим. активность (0,80) проявил КТ, нагретый до 760°, использованный сразу после нагрева; КТ, пролежавшие 3 и 30 дней, имели активность лишь 0,53 и 0,33 соответственно. Г. Марголина

**5M274. Превращение углеводородов при нейтронном облучении в присутствии катализатора крекинга.** Long Robert B., Hibshman Henry J., Longwell John P., Houston Robert W. Conversion of hydrocarbons in the presence of neutron radiation and a cracking catalyst. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2905607, 22.09.59.—Жидкое углеводородное сырье (фракции нефти, сланцевой смолы и т. п.) с пределами кипения 204—621° и содержанием ароматич. углеводородов  $< 15\%$  подвергают облучению  $\gamma$ -лучами в таких условиях, что 75% энергии облучения приходится на нейтроны, интегральный поток которых составляет  $10^{11}$ — $10^{15}$  нейтронов/ $\text{см}^2/\text{сек}$ , а общая доза облучения должна равняться 0,165—1650 ккал/кг. Облучение производят при  $t$ -ре от 0° до 371°, в присутствии катализатора (КТ) крекинга, имеющего уд. поверхность 50—600  $\text{м}^2/\text{г}$ , размер пор 20—150 А, содержащий  $\text{SiO}_2$  50—97% и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3—50%, при отношении КТ к сырью 0,1—2,0. Из облученного сырья можно получать до 80% жидкого продукта с  $t$ . кип. 27—221° и октановым числом после этилирования  $> 90$ , в котором отношение изомерных углеводородов  $\text{C}_5$  к нормальным  $\text{C}_5 > 1$ . При изомеризации прямогонного газойля с уд. в. 0,8702 из нафтенового сырья облучение производилось потоком медленных нейтронов  $2,5 \times 10^{12}$  нейтронов/ $\text{см}^2/\text{сек}$ ; потоком быстрых нейтронов (энергия  $> 1$  Мэв)  $\sim 0,5 \times 10^{12}$  нейтронов/ $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $\gamma$ -лучами  $1,7 \times 10^6$  рентген/час. Облучение вели в течение 10 суток, при 121—204° и отношении КТ к сырью 1:1. В примере описан процесс конверсии облучением образцов нефтяных фракций в реакторе мощностью 24 Мвт. Обрабатывали газойль прямой гонки нефти парафинового и нафтенового основания, газойль каталитич. крекинга с высоким содержанием ароматич. углеводородов и образец цетана ( $n$ -гексадекана). В результате дистилляции облученного нафтенового газойля получено 9,1% (от сырья) фракции с пределами выкипания 21—221°, содержавшей ароматич., предельных и непредельных углеводородов, соответственно, 18,6; 16,3 и 65,1 об.% и имевшей октановое число (исследовательский метод) после этилирования 94. Кроме того, получено фракций с пределами выкипания 221—316°, 316—358° и  $> 358^\circ$ , соответственно, 18,5; 26,9 и 37,2%. Последняя фракция имела вязкость 30 сст при 98,9°. А. Шахов

**5M275. Каталитический реформинг углеводородов.** White Peter Thomas, Burbidge Bernard

Whiting. Improvements relating to the catalytic reforming of hydrocarbons. [The British Petroleum Co. Ltd.]. Англ. пат. 837989.—В процессе дегидрогенизации или дегидроциклизации сырье, представляющее собой легкий бензин прямой гонки либо фракцию платформинга, большая часть которой выкипает при  $t$ -ре  $< 100^\circ$ , и характеризующееся практич. отсутствием ароматики и пределами кипения 80—125°, контактируют с катализатором при  $t$ -ре 450—580°, давл.  $\leq 3,5$  ат и объемной скорости 0,1—1,0, без рециркуляции или добавления  $\text{H}_2$  извне. Катализатор, стабильный при 550°, состоит из (вес. %) 5—25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,1—5  $\text{NiO}$  и 5  $\text{K}_2\text{O}$ . Для приготовления катализатора 160 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в форме гранул длиной 4,7 мм и diam. 4,7 мм пропитывают 24 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 7 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 3 г  $\text{KNO}_3$  в 70 мл дистил. воды, после чего катализатор сушат при 120° и обжигают 2 часа при 550°. Средние октановые числа дебутанизированного продукта, полученного в указанных условиях,  $\sim 100$  по исследовательскому методу. И. Берлин

**5M276. Каталитический реформинг неароматических углеводородов.** White Peter Thomas, Burbidge Bernard Whiting. Improvements relating to the catalytic reforming of non-aromatic hydrocarbons. Англ. пат. 843203, 4.08.60.—Сырье, содержащее или состоящее из неароматич. углеводородов, контактирует при  $t$ -ре 450—600° (525—570°), давл.  $\leq 3,5$  ат и объемной скорости 0,1—1,0 с катализатором дегидрогенизации и дегидроциклизации, в результате чего получают жидкий продукт с более высоким содержанием ароматич. углеводородов, чем в сырье, и  $\text{H}_2$ -содержащий газ; последний реагирует при  $t$ -ре 430—650° с водяным паром для превращения  $\text{CH}_4$ , содержащегося в газе, в  $\text{H}_2$ . В качестве катализатора, стабильного при 550°, применяют  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; катализатор содержит (вес. %): 5—25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,1—5 окиси щелочного металла, 0,1—5 окиси редкоземельного металла. И. Берлин

**5M277. Дегидрирование углеводородов.** Armstrong Warren E., Morgan Carroll Z. Dehydrogenation of hydrocarbons. [Shell Development Co.]. Пат. США 2916531, 8.12.59.—При дегидрировании углеводородов, напр. олефинов и алкилароматич. углеводородов, для получения диолефинов и винилароматич. углеводородов соответственно сырье пропускают вместе с 2—30 молями пара на 1 моль углеводорода при 580—700° в контакте с катализатором (КТ), содержащим  $\geq 35\%$  (45—85%) окиси железа, считая на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , соединения калия, иного чем хлорид, эквивалентного  $\geq 6\%$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\sim 8$ —55%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), в котором диспергировано 0,5—6%  $\text{SiO}_2$ , введенного в виде водорастворимого силиката; КТ содержит также 1—10% окисей Cr, Mn, Bi, W, Mo или Ce. Пример. Смешивали 1000 ч.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 35,5 ч.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 566 ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . К 160,2 ч. этой смеси добавляли 8,1 ч. водн. р-ра трисиликата калия, содержащего 10,6 вес.% К и 26,7 вес.%  $\text{SiO}_2$ , а затем 20 ч. воды, и всю массу тщательно перемешивали. Полученную смесь просеивали в таблетки (3 мм), которые сушили при 110—120° и прокачивали в течение 2—3 час. при 600°. КТ содержал, считая на исходные материалы: 62%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в кол-ве, эквивалентном 24,1%  $\text{K}_2\text{O}$ , и 1,3%  $\text{SiO}_2$  и остаток в виде  $\text{CO}_2$  в карбонате. Из той же основной смеси приготовляли дополнительно КТ с разным содержанием  $\text{SiO}_2$  и испытывали для дегидрирования 2-бутенов в бутадии. Бутен пропускали с 12 объемами перегретого пара через трубчатый реактор с часовой объемной скоростью 500 при 620, 640 и 660°. Селективности для бутадии при 35% конверсии: с КТ, не содержащим  $\text{SiO}_2$ , составила 75,5—75,9% с КТ, содержащими 0,7; 1,3; 2,6; 3,8; 4,9 и 6,1%  $\text{SiO}_2$ , составила 78,9—79,1; 78,8—79,2; 78,8—78,8; 79,3—79,2; 77,6—78,0 и 75,8—75,5% соответственно, при этом активность КТ не ухудшалась. Г. Марголина

**5M278. Процесс изомеризации углеводородов.** Whight Charles S. Process for isomerizing hydrocarbons. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2913508, 17.11.59.— Для получения высокооктанового компонента бензина производят изомеризацию фракции насыщ. углеводородов  $C_4 - C_8$  в присутствии кислого окисного катализатора гидрогенизации, напр. восстановленного  $NiMoO_4$  на алюмосиликатном носителе, при 315—400°, давл. 7—70 ат и мол. отношении  $H_2$ : углеводород в пределах 1—5. Для подавления побочных р-ций, в том числе гидрокрекинга, изомеризацию ведут в присутствии промотора гидрогенизации — 0,1—5 вес.% (на изомерируемую фракцию) нафтеновой к-ты мол. в. 150—400. Нафтеновые к-ты вводят в реактор одновременно с подачей сырья или их предварительно смешивают с сырьем. Фракцию, содержащую 45 об.%  $n-C_5H_{12}$ , 45 об.%  $n-C_6H_{14}$  и 10 об.% циклогексана, изомеризовали на катализаторе, содержащем 10%  $NiMoO_4$  на алюмосиликатном носителе, при 370—375°, 10 ат, объемной скорости 1 час<sup>-1</sup> и мол. отношении  $H_2$ : углеводород 1; выход изоуглеводородов  $\geq C_5$  составлял 97,4% в случае присутствия 1,2% нафтеновых к-т (мол. в. 220—230) и 89,4% при отсутствии нафтеновых кислот.

**5M279. Алкилирование насыщенных углеводородов.** Appell Herbert R. Alkylation of saturated hydrocarbons. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2903490, 8.09.59.— Метод алкилирования заключается в контактировании насыщ. углеводорода (парафинового, циклопарафинового, напр., изобутан) с олефиновым (напр., этилен, пропилен, бутен-1, бутен-2) в присутствии эффективного катализатора, представляющего собой физ. смесь галогенида металла Фриделя — Крафца ( $AlCl_3$ ) и сплава никеля Ренея ( $NiAl_2$ ). Пример. В автоклаве с турбомешалкой к 100 мл изобутана, 0,25 мл изопропилхлорида и смеси катализатора 1 г  $AlCl_3$  + 20 г сплава никеля Ренея (52% Ni + 48% Al), растертой в ступке, добавили при перемешивании 400 мл сырья (77 мол.% изобутана, 18 мол.% бутена-2 и 5 мол.%  $n$ -бутана) при 24—30° и 4—7 ат в течение 5 мин., после чего перемешивание продолжали еще 5 мин. Получено 199 вес.% (на бутен-2) жидких углеводородов  $\geq C_5$  с октановым числом по исследовательскому методу 96. Во 2-м опыте, проведенном в присутствии одного катализатора 3 г  $AlCl_3$  и тех же условиях, получено 173 вес.% жидких углеводородов  $\geq C_5$  с тем же октановым числом.

**5M280. Комбинированный процесс изомеризации и селективной адсорбции углеводородов.** Haensel Vladimir. Combination process of isomerization and selective fractionation followed by a sorption process. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2921104, 12.01.60.— С целью получения высокооктанового продукта нафто-парафиновую фракцию  $C_6$  подвергают каталитич. изомеризации (при 100—450° и 7—70 ат), продукт изомеризации разделяют фракционной перегонкой на фракции диметилбутановую, метилпентановую и тяжелую, содержащую  $n$ -гексан, разветвленные и циклич. углеводороды. Метилпентановую фракцию рециркулируют на изомеризацию. Тяжелую фракцию контактируют с твердым адсорбентом (напр.,  $Ca$ -алюмосиликат с порами размером 5,1А), селективно адсорбирующим  $n$ -гексан, неадсорбированную часть фракции смешивают с диметилбутановой фракцией, получая высокооктановый бензин.  $n$ -Гексан десорбируют при помощи  $n$ -парафина  $C_4 - C_5$  (напр.,  $n$ -бутан) и направляют на изомеризацию. А. Равкович

**5M281. Способ и катализатор для изомеризации углеводородов.** Folkins Hillis O., Miller Elmer L., Lucas Kenneth E. Process and catalyst for the isomerization of hydrocarbons. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2925453, 16.02.60.— Процесс гидроизомеризации заключается в переработке насыщ. углеводородов с 4—7 атомами С в молекуле в условиях, исключающих

крекинг: т-ра 315—420°, давл. 7—70 ат и мол. отношение  $H_2$ : углеводород 0,5—5 в присутствии алюмосиликатного катализатора крекинга, активированного при 420—700° и содержащего 50—95 вес.%  $SiO_2$ , 50—5 вес.%  $Al_2O_3$  и небольшое кол-во активаторов (0,05—0,7 вес.% Pd и 0,01—0,2 вес.% Rh). В частности, для изомеризации  $n-C_5H_{12}$  поддерживают т-ру процесса в пределах 360—410°, для  $n-C_6H_{14}$  340—390°. Приведена технологич. схема. И. Берлин

**5M282. Очистка олефинового сырья до полимеризации.** Hogan John Paul, Banks Robert L. Purification of olefin-rich feed prior to polymerization. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2837587, 3.06.58.— Примеси ( $C_2H_2$  и CO) в потоке газообразных олефинов ( $C_2H_4$  и  $C_3H_6$ ), отравляющие катализаторы полимеризации олефинов, извлекают с применением двухступенчатого процесса. Для избирательного гидрирования  $C_2H_2$  сырье контактирует с восстановленной  $CuO$  при давл. 7—70 ат, т-ре 38—260° и объемной скорости 100—2400 об/об/час, после чего поток сырья подвергают контактированию с продажным гоппалитом в отсутствие свободного  $O_2$ , под давл. 7—52 ат, т-ре 10—90° и объемной скорости 100—1000 об/об/час для превращения CO в  $CO_2$ . В качестве катализатора полимеризации применяют  $NiO$ , активированный нагреванием в окислительной атмосфере при 370—700°. Сырье, содержащее (%): 0,7  $C_2H_2$ ; 0,1  $O_2$ ; 0,2 бутадиена-1,3 и 0,2  $H_2S$ , очищают обработкой  $Su$ -катализатором до контактирования с  $NiO$ , а сырье, содержащее 0,2% CO, очищают пропусканием над гоппалитом. И. Берлин

**5M283. Способ гидрирования фракций каталитического реформинга.** Cuddington Kenneth Shephard, Mather John. Process for the hydrogenation of catalytic reformates. [The British Petroleum Co. Ltd.]. Англ. пат. 843177, 4.08.60.— Для предотвращения снижения октанового числа (ОЧ) в процессе эксплуатации фракции каталитич. реформинга с пределами кипения 100—138° по ASTM указанную фракцию гидрируют в мягких условиях в присутствии катализатора гидрогенизации ( $NiS$ ,  $WS_2$ ) при давл. 0—35 ат, т-ре 150—260°, объемной скорости 0,1—1,0 и кол-ве  $H_2$  360—720 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Так, после гидрирования платформата ОЧ его после 96-часового воздействия света и воздуха практически не снижается (с 86,5 до 86,1). И. Берлин

**5M284. Способ газификации тяжелых углеводородов.** Dent Frederick James, Wood Frank Chiltern. Improvements in the gasification of hydrocarbon-containing oils. [The Gas Council]. Англ. пат. 830960, 23.03.60.— По предложенному способу производства горючего (типа городского) газа из широкой нефтяной фракции вначале крекируют в «кипящем» слое, в присутствии  $H_2$ , при т-рах 500—1100° (600—900°) и давл. 20—50 ат более реакционноспособные компоненты этой фракции, а более стабильные — после отделения образовавшихся газовых продуктов, крекируются в одном или в нескольких реакторах (Р), работающих также с псевдооживленным теплоносителем, при все более жестких условиях. При варианте с несколькими Р сырье для ввода в Р вырывается в поток теплоносителя, который поднимается в Р, совместно с подогретым  $H_2$  в виде суспензии. При варианте с одним Р в нем имеется не менее трех секций «кипящего» слоя; исходное сырье поступает во 2-ю секцию, т-ра которой больше вышележащей (где гидрокрекируются легкие компоненты) и меньше нижеележащей секции, где в присутствии  $H_2$ , движущегося снизу вверх, обеспечивается крекирование без коксообразования. По обоим вариантам, для получения  $H_2$  часть газа, предпочтительно из 1-й ступени крекинга (более богатую углеводородами), конвертируют с водяным паром и (или) с  $O_2$  (напр., на  $Ni$ -катализаторе при ~900°) в  $CO + H_2$ , а затем  $CO$ , также с водяным паром — в  $CO_2 + H_2$  с



последующим удалением  $\text{CO}_2$  по одному из известных способов; другую часть газа смешивают с газовыми продуктами, менее богатыми углеводородами, для получения целевого продукта желаемого состава. Даны схемы.

**5M285. Радиохимическая обработка тяжелых нефтяных фракций.** Tarmy Barry L., Long Robert B. Radiochemical treatment of heavy oils. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2904485, 15.09.59.—Для предварительной обработки тяжелых нефтяных фракций (ТНФ), содержащих значительные кол-ва составляющих не испаряющихся при атмосферном давлении без крекинга, с целью уменьшения склонности ТНФ к образованию устойчивой эмульсии при обработке водой или водн. р-рами, ТНФ подвергают действию  $\gamma$ -лучей с полной дозой 10—40<sup>3</sup> Мрентген в таких условиях, чтобы < 5 вес. % ТНФ превращалось в углеводороды  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2$ , метан, водород и кокс, после чего добавляют органич. р-ритель и контактируют с водн. средой. Пример. Нефтяной остаток, кипящий > 480°, подвергали облучению интенсивностью 120 Мрентген при 43° и 16,7 Мрентген при 235°. Образцы затем растворяли в бензоле и обрабатывали водой, водн. р-ром пиридина и разб.  $\text{HCl}$ . Образцы легко промывались водн. средой и не образовывали эмульсии, тогда как сырье, не подвергавшееся облучению, давало в этих условиях устойчивые эмульсии, которые требовали для разрушения обработки  $\text{HCl}$  и нагрева, причем даже после такой обработки невозможно было полностью удалить воду.

**И. Руденская**  
**5M286. Очистка сернистых дистиллятов.** Urban Peter, Gleim William K. T. Treatment of sour hydrocarbon distillate. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2921020, 12.01.60.—Непрерывный регенеративный процесс очистки сернистых дистиллятов осуществляется контактированием их с щел. р-ром (может содержать метанол), содержащим фталоцианиновый катализатор (КТ) — фталоцианиндисульфат кобальта или ванадия. Затем частично очищ. дистиллят и отработанный щел. р-р, содержащий сернистые соединения и КТ, разделяются. Отработанный р-р регенерируют контактированием с воздухом в регенераторе и содержащиеся в нем сернистые соединения окисляются при этом в дисульфиды. Р-ция окисления катализируется фталоцианином. Отделенный от дисульфидов регенерированный р-р разделяется на две части. В 1-й большей части снижают содержание  $\text{O}_2$  контактированием ее с некоторым кол-вом отработанного регенерированного р-ра при 40—150°, после чего она возвращается в цикл очистки. Меньшая часть регенерированного р-ра, содержащая КТ и  $\text{O}_2$ , контактирует с частично обессеренным дистиллятом, окисля оставшиеся в нем меркаптаны и давая полностью очищ. дистиллят. Если р-р содержит метанол, то принимаются меры к его рекуперации. Пример. Керосин, содержащий 0,01% меркаптанной серы, при обычной т-ре обрабатывали 25%-ным р-ром  $\text{KOH}$ , после чего содержание серы снижалось до 0,001%. Отработанный р-р, содержащий фталоцианиндисульфат ванадия, регенерировали продуванием воздуха при обычной т-ре. 85% регенерированного р-ра нагревали до 60° и возвращали в цикл. Остальное кол-во р-ра дополнительно насыщали  $\text{O}_2$  продувкой воздуха и применяли для окончательной очистки дистиллята. Приведены другие примеры и поточная схема установки.

**В. Щекин**  
**5M287. Очистка сернистых дистиллятов.** Urban Peter, Brown Kenneth M. Treatment of sour hydrocarbon distillate. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2921021, 12.01.60.—См. реф. 5M286. Фталоцианиновый катализатор находится в регенераторе в виде неподвижного слоя (напр., на активированном угле).

**В. Щекин**  
**5M288. Удаление двуокиси серы из нефтяных фракций.** Hettick George R. Removal of sulfur dio-

xide from oils. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2905638, 22.09.59.—Для уменьшения содержания  $\text{SO}_2$  в нефтяных фракциях, имеющих т-ру начала кипения выше 315° и содержащих р-р  $\text{SO}_2$ , которая может реагировать с исходным продуктом при т-рах > 150°, сырье перегоняют при абс. давл. 100 мм рт. ст. в присутствии жидкого в нормальных условиях парафинового углеводорода с прямой или разветвленной цепью, кипящего < 150° (н-пентан). При этом получают дистиллят и кубовый остаток. Дистиллят парафинового углеводорода и  $\text{SO}_2$  удаляют, дистиллят конденсируют и из конденсата выделяют жидкую фазу, содержащую парафиновый углеводород и в меньшей части р-р  $\text{SO}_2$ ; направляют жидкую фазу на перегонку в качестве добавляемого парафинового углеводорода; кубовый остаток представляет собой нефтяную фракцию с уменьшенным содержанием  $\text{SO}_2$ . Процесс применим при очистке масляных фракций жидким сернистым ангидридом.

**Г. Марголина**  
**5M239. Очистка нефтей и нефтяных фракций.** James L. Petroleum refining. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2921896, 19.01.60.—Нефти и нефтяные фракции очищают от органич. оснований путем контактирования с экстрагирующим р-ром, состоящим из органич. р-рителя (ОР), воды в кол-ве 0—20 объемн. ч. на 100 объемн. ч. ОР и к-ты с константой ионизации  $\geq 1 \times 10^{-3}$  при 25° в кол-ве 0,01—40 об. % на р-р и  $\leq 4\%$  на сырье. ОР является алканол  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , преимущественно метанол (1), или насыщ. алифатич. кетон  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , преимущественно ацетон. Пригодными к-тами являются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ . Применение экстрагирующего р-ра с ограниченным содержанием воды предотвращает гидролиз солей органич. оснований и улучшает извлечение оснований (азотных). Удаление органич. оснований из нефтяных фракций улучшает их цвет и окислительную стабильность. Нефтяную фракцию после контактирования с кислым экстрагирующим р-ром можно промыть р-ром  $\text{NaOH}$  в 1. Пример. Масляный дистиллят нефти нефтяного основания в 1-м опыте промыли 33 об. % 1, в 2-м опыте — 33 об. % 1, содержащего 0,8 вес. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Индукционные периоды при окислении были (часы): исходного дистиллята 3,33, после промывки одним 3,37, после промывки 1 +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7,00.

**А. Равикович**  
**5M290. Обессеривание углеводородов.** Bernatz Charles, Stanford George W., Patton James L. Hydrocarbon desulfurization process. [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2890165, 9.06.59.—Минеральное масло контактируют с газообразными углеводородами в абсорбере, обогащенное сырье пропускают над слоем катализатора гидрообессеривания при высоком давлении;  $\text{H}_2\text{S}$ , растворенный в газообразном потоке, извлекается путем снижения т-ры и давления. Обессеренный продукт подвергают затем гидроформингу. 500 000 л/день дистиллята уд. в. 0,77, содержащего 0,1% S, направляют в абсорбер, где поддерживают т-ру 37°, давл. ~7 ат для абсорбции газообразных в-в, содержащих  $\text{H}_2$ , легкие углеводороды и небольшое кол-во S. 505 000 л/день обогащенного дистиллята с уд. в. 0,78 смешивают с  $\text{H}_2$ , пропускают через теплообменник для нагревания до 415° и направляют в реактор для обессеривания, содержащий 0,4 кг таблетированного молибдата  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  (3%  $\text{CoO}$ , 9%  $\text{MoO}_3$ , 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и работающий при т-ре 415° и давл. ~30 ат. После сброса давления получают жидкие и газообразные продукты. Жидкий продукт направляют на гидроформинг, гидроформат депропанизируют и получают высококачественное топливо; газообразные продукты вновь направляют в абсорбер.

**И. Берлин**  
**5M291. Извлечение серы из газов, содержащих сероводород.** Eliot Theodore Q. Method for recovery of sulfur from hydrogen sulfide-containing gases. [Pan American Petroleum Corp.]. Пат. США 2889201, 2.06.59.—Выход S из  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащего газа повышается удалением воды при сжигании углеводородов с пар-

для пол-  
ций из  
кол-вом  
го кол-  
кислоро  
1090°)  
аволяте  
92—94 %  
5M292  
mes L.  
2927077  
основно  
парафи  
ботке 1  
(по отн  
и 0,05—  
(напр.,  
стку мо  
карбон  
лондней  
условия  
вязкост  
отбензи  
дующее  
ремешн  
укусени  
ний а  
вакуум  
стабиль  
5M293  
тов, со  
нысты  
bert  
tured  
arch an  
В прои  
ций 1  
100 об  
инжек  
нагрет  
го соб  
денны  
при т-  
катали  
6—9 в  
дукт и  
и моле  
компо  
новки  
5M2  
его пр  
mercy  
metho  
Co. I  
эффе  
и неф  
осаж  
прош  
 $\text{NH}_4\text{F}$   
при 4  
катали  
даты  
тивен  
5M2  
из га  
ments  
gases  
22.07.  
водн.  
посту  
клапа  
устой  
5M  
соеди

Пат. США 2919245, 291259.—Нефть (или ее фракцию) с целью снижения содержания в ней металлов, соединений контактируют (можно в р-ре инертного р-рителя) с 0,5–100% моно-, ди- или гексафторфосфорной к-ты при т-ре >21° в течение 1–4 час. с последующим отделением отстоявшегося осадка. Так, в асфальтовой нефти после очистки в 10-кратном объеме изоктана 4% дифторфосфорной к-ты (при т-ре кипения с обратным холодильником в течение 4 час.) содержание V снизилось с 0,0029 до 0,00033% и содержание Ni — с 0,003 до 0,00068% при 96%-ном выходе очис. нефти.

С. Розенфельд

5M297. Применение растворителя — бутана для регенерации фенола кристаллизацией из экстракционной фазы селективной очистки. Bushnell James D., Doring Felix F., Jr. Use of butane diluent in recovery of spent phenol from solvent extract by crystallization. [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2912376, 10.11.59.—При экстракции минер. масел фенолом (или другим селективным р-рителем, кристаллизующимся при т-ре, более высокой, чем экстракт масла) экстрактную фазу смешивают с бутаном (или другим углеводородом C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>) при повышенном давлении (напр., 3,5–7 атм и ~45°) и затем понижением давления (напр., до 0,7–2 атм) испаряют часть бутана, благодаря чему происходит охлаждение жидкой смеси и кристаллизация из нее основной части фенола (~90%). Выкристаллизовавшийся фенол отделяют фильтрацией и промывают бутаном. Остатки фенола и бутана в экстракционной фазе выделяют перегонкой.

II. Каждая

5M298. Способ депарафинизации высококипящих углеводородных смесей, в частности смазочных масел. Schlenk Wilhelm. Verfahren zur Entparaffinierung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere Schmierölen. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 1063738, 4.02.60.—Предлагается способ депарафинизации высококипящих углеводородных смесей посредством обработки мочевиной, состоящий в том, что к смеси до или во время обработки мочевиной добавляют соединения, также образующие с ней кристаллич. комплексы. В качестве таких соединений применяют жидкие парафиновые углеводороды, мягкий парафин, твердый парафин или сложные эфиры. Обработка мочевиной и указанными добавками проводится в несколько ступеней. Пример. 133 ч. смазочного масла (рафинат машинного масла и т. заст. +47°), 625 ч. хлористого этилена, 200 ч. мочевины, 20 ч. насыщ. при комнатной т-ре метанолювого р-ра мочевины и 40 ч. метилового эфира миристиновой к-ты (I) в течение 6 час. перемешивают в шаровой мельнице, после чего реакционная смесь фильтруется. Полученная на фильтре лепешка (266 ч.) при разложении дает смесь, состоящую из 40 ч. I и 26 ч. углеводородов, которая отгонкой разделяется на составные части, а из фильтрата после отгонки хлористого этилена получают 107 ч. обеспарафиненного масла с т. заст. —14°, не мутнеющего при застывании. При депарафинизации 133 ч. того же масла аналогичным способом, но в отсутствие I, получают 115 ч. масла с т-рами помутнения и заст. —3°.

Б. Энглин

5M299. Очистка нафтеновых кислот. Hetzel Stanford J. Treatment of naphthenic acids. [Sun Oil Co.] Пат. США 2833815, 6.05.58.—Жидкие нафтеновые к-ты обрабатывают HCHO в присутствии катализатора конденсации, образующийся полужидкий нерастворимый осадок обрабатывают твердым адсорбентом и очис. нафтеновые к-ты отделяют от адсорбента.

II. Берлин

5M300. Удаление нафтеновых кислот из нефти. Myers Hugh L. Removing acids from petroleum. [Sun Oil Co.] Пат. США 2911360, 3.11.59.—Сырую или отбензиненную нефть, содержащую нафтеновые к-ты

для получения H<sub>2</sub> и CO. Напр., газовый поток, состоящий из (%): 66 H<sub>2</sub>S, 32 CO<sub>2</sub> и 2 CH<sub>4</sub>, вводят в печь с кол-вом воздуха, достаточным для окисления 1/3 общего кол-ва H<sub>2</sub>S, прибавляют кол-во CH<sub>4</sub>, равное ~10% кислого газа, и полученную смесь сжигают при 700–1090°. Снижение содержания воды до ~35 мол.% позволяет увеличить кол-во полученной S с 88–90 до 92–94%.

II. Берлин

5M292. Очистка нефтяных продуктов. Jezl James L. Refining of mineral oil. [Sun Oil Co.] Пат. США 2927077, 1.03.60.—Способ очистки, имеющий в виду в основном улучшение стабильности бензинов, масел, парафинов и пр. в отношении цвета, состоит в обработке примогонной нефтяной фракции 0,1–10 вес.% (по отношению к фракции) органич. карбоновой к-ты и 0,05–5 вес.% органич. ацилирующего катализатора (напр., толуолсульфокислоты) при т-ре 90–260°. Очистку можно производить также 0,1–5 вес.% ангидрида карбоновой к-ты, напр. уксусным ангидридом, или галлонным соединением той же к-ты в аналогичных условиях. Пример. Дистиллят смазочного масла с вязкостью ~0,40 сст при 38°, полученный очисткой отбензиненной нефти нафтенового основания и последующей вакуумной перегонкой, контактируют при перемешивании в течение 3 час. при ~150° с 4 вес. ч. уксусного ангидрида на 100 ч. масла; непрореагировавший ангидрид отгоняют, дистиллят перегоняют под вакуумом и получают до 92% продукта с повышенной стабильностью.

II. Берлин

5M293. Повышение качества нефтяных дистиллятов, содержащих ненасыщенные углеводороды и сернистые соединения. Weikart John, Morbeck Robert C. Upgrading petroleum naphthas containing unsaturated hydrocarbons and sulfur compounds. [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2926132, 23.02.60.—В процессе гидроочистки нефтяной дистиллят, кипящий в пределах т-р 20–230° и содержащий 40–100 об.% ненасыщ. углеводородов и 0,2–1,5 вес.% S, инжектируют в турбулентный псевдооживленный слой нагретого катализатора гидроочистки, представляющего собой окись Mo, окись Co или молибдата Co, осажденных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и контактируют в реакционной зоне при т-ре 315–420°, давл. 2–30 атм с H<sub>2</sub>. В частности, катализатор может содержать 3–6 вес.% окиси Co и 6–9 вес.% окиси Mo на активированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продукт гидроочистки получается достаточно стабильным и может быть непосредственно применен в качестве компонента моторного топлива. Приведена схема установки.

II. Берлин

5M294. Катализатор гидрообессеривания и метод его приготовления. Horne William A., Montgomery Charles W. Hydrodesulfurization catalyst and method of preparation. [Gulf Research & Development Co.] Пат. США 2913421, 17.11.59.—Для приготовления эффективного катализатора гидрообессеривания нефти и нефтепродуктов носитель, состоящий из совместно осажденных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> и содержащий 85–99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пропитывают водн. р-ром соединения F(HF, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>F·HF, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, HBF<sub>4</sub>), высушивают (прокаливают при 425–650°), осаждают на нем металлодержательный катализатор (Fe, Co, Ni, либо окислы, хроматы, молибдаты или вольфраматы этих металлов, особенно эффективен NiO-WO<sub>3</sub>) и прокаливают.

II. Каждый

5M295. Улучшение способа удаления сероводорода из газов нефтепереработки. Meyer Percy. Improvements relating to the removal of hydrogen sulphide from gases. [The British Petroleum Co. Ltd.] Англ. пат. 817114, 22.07.59.—H<sub>2</sub>S удаляют из газов нефтепереработки водн. промывкой под давлением. Поток водн. р-ра H<sub>2</sub>S, поступающий в камеру низкого давления, регулируют клапаном, состоящим из трубки с гибким шлангом, устойчивым к действию H<sub>2</sub>S.

II. Берлин

5M296. Очистка нефтепродуктов от металлических соединений. Wolfe James D. Treatment of organic

(кислотное число нефти, напр., 1,5—6) контактируют в жидкой фазе с 30—50%-ным водн. р-ром низкомолекулярного кислородсодержащего органич. р-рителя (метанол, этанол, изопропанол, ацетон, метилэтилкетон), содержащим гидроокись щел. металла (напр., NaOH). Кол-во щел. р-ра берут таким, чтобы получить обработанную нефть с кислотным числом, составляющим 0,1—0,9 от кислотного числа исходного сырья; отделяют нефтяную фазу от водно-спирт., содержащей наftenаты; обработанную нефть перегоняют с получением остатка и паров, содержащих наftenовые к-ты, и пары контактируют с жидким щел. агентом, содержащим достаточное кол-во щелочи (напр., 50%-ный водн. NaOH) для р-ции с наftenовыми к-тами и также содержащим щел. наftenаты в кол-ве, соответствующем 10—90% наftenовых к-т исходного сырья. При указанном неполном удалении наftenовых к-т из нефти, при перегонке нефти в парах содержатся наftenовые к-ты, присутствие которых и получаемых из них наftenатов улучшает цвет и стабильность цвета дистиллятов.

Г. Марголина

**5М301. Очистка разбавителей, применяемых при полимеризации.** Tegge Bruce R., Goering Hans G. Purification of polymerization diluents. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2856392, 14.10.58.—Разбавители, применяемые при полимеризации изобутилена, предпочтительно гексана, предварительно очищают путем пропускания сначала через слой  $AlCl_3$ , а затем через слой крупнозернистого  $Al_2O_3$ . Такая обработка в значительной мере уменьшает осадкообразование при полимеризации.

А. Нагаткина

**5М302. Извлечение циклогексана из углеводородных фракций.** Cier Harry E., Waddell Mathis T. Production of cyclohexane. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2891894, 23.06.59.—Циклогексан высокой степени чистоты получают экстрактивной перегонкой с р-рителем, растворяющим циклич. углеводороды, вымораживают, полученные кристаллы отделяют от маточного р-ра. Из дистиллята прямогонного лигроина экстрактивной перегонкой с  $C_6H_5OH$  и кристаллизацией экстрагированного продукта после отгонки р-рителя получают циклогексан с чистотой 99,3% (при неэкстрактивной перегонке с последующей кристаллизацией получают циклогексан чистотой лишь 98,2%).

И. Берлин

**5М303. Способ охлаждения термопластичных и вязких материалов.** Krchma Ludwig C. Method of cooling thermoplastic and viscous materials. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2878650, 24.03.59.—В процессе высоковязких термопластичных материалов, таких как гудроны, битумы и другие остаточные продукты нефтепереработки, охлаждение последних < 200° в обычных трубчатых теплообменниках затруднено в связи с повышением вязкости продукта. Предлагается следующий способ охлаждения таких не смешивающихся с водой материалов: в трубопровод, по которому пропускается продукт при т-ре, значительно превышающей т-ру кипения воды, непрерывно вводят в небольших кол-вах воду для охлаждения продукта до т-ры, лежащей выше т-ры его размягчения и выше т-ры кипения воды. Затем продукт выгружают в испаритель, где происходит разделение и улетучивание паров воды. Так, напр., на охлаждение за один цикл асфальтового битума (т. размягч. 107°) от 193 до 160° при скорости течения его по трубе 42 000 л/час расходуют 18,1 л/мин воды.

С. Вуколов

**5М304. Композиция, состоящая из асфальтенов и пластификатора.** Pickell Marion W. Coating composition of asphaltenes and plasticizer. [Kerr-McGee Oil Industries, Inc.]. Пат. США 2909441, 20.10.59.—Состав для защитных покрытий содержит 25—50 (35—50) вес. % асфальтенов (полученных из различных битумов и битуминозных материалов, сырой нефти, нефтя-

ных фракций при обработке р-рителями как *n*-пентаном, *n*-гексаном и др.), 75—50 (65—50) вес. % мягкого асфальтового битума или пластификатора, представляющего собою вязкий нефтяной дистиллят, тяжелую асфальтовую фракцию с вязкостью ~128 сст и выше (при 90°), смолу таллового масла или вязкий полиолефин; состав содержит также летучий р-ритель и (или) минер. наполнитель. Композиция содержит достаточное кол-во асфальтенов, сообщающих ей неомогенность. Пример. 150 кг асфальтенов и 150 кг битума, полученного как остаток после вакуумной перегонки, с т-рой размягчения по методу кольца и пара 40° и пенетрацией 168 при 25°, смешивали при 300°. Смесь, имевшую т. размягч. 100—105° и пенетрацию 14—16 при 25°, охлаждали до 230° и разбавляли 300 кг бензина. 52 кг полученного продукта смешали до homog. состояния с 40 кг слюды (325 меш.), 5 кг коротковолокнистого асбеста, 5 кг талька (400 меш.), 0,5 кг жирных к-т льняного масла. Полученный состав наносили при помощи разбрызгивателя на поверхность стального оборудования. Через несколько дней была достигнута необходимая твердость покрытия, после сушки состав обладал устойчивостью к сползанию при высоких т-рах и растрескиванию — при низких (при -18° и ниже). Покрытие защищало поверхность от коррозии и воздействия погоды как при весьма высоких, так и при низких температурах.

Г. Марголина

**5М305. Способ получения горячих газов каталитическим сжиганием горючих газов и (или) паров с кислородом или кислородсодержащими газами.** Dreschner Oskar. Verfahren zur Erzeugung von heißen Verbrennungsgasen durch katalytische Verbrennung von Brenngasen und/oder-dämpfen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1057074, 22.10.59.—Способ отличается тем, что процесс сжигания газовой смеси на серостойком катализаторе ведут с объемной скоростью > 1000  $м^3$  смеси в час на 1  $м^3$  катализатора (предпочтительно 4000—6000  $м^3$ ); кол-ва реагирующих в-в выбираются при этом с таким расчетом, чтобы достигать повышения т-ры на 600—800°; процесс сжигания повторяется несколько раз с промежуточным включением теплообменника между горячими газами и нагреваемой смесью. Пример. Остаточный газ, получаемый при ректификации бензола, в кол-ве 520  $м^3$ /час смешивается с 26  $м^3$  воздуха и нагревается до 280°. При пропускании через Mo-катализатор, содержащий ~10% MoO<sub>3</sub> на носителе  $Al_2O_3$ , часть газа сгорает с повышением его т-ры до ~500°. Нагретый газ охлаждается в теплообменнике до ~280°; к нему добавляется еще 26  $м^3$  воздуха и полученная смесь пропускается над вторым гидрирующим катализатором, после чего достигается такое же повышение т-ры и т. д. Состав газо-воздушной смеси до и после первого сжигания (соответственно): CO<sub>2</sub> 8,5 и 8,6%;  $C_2H_6$  0,4 и 0,3%; O<sub>2</sub> 1,4 и 0%; CO 2,3 и 2,2%; H<sub>2</sub> 46,4 и 46,1%; CH<sub>4</sub> 21,8 и 22,5%; N<sub>2</sub> 19,2 и 20,3%; H<sub>2</sub>S 5,1 и 4,4 г/м<sup>3</sup>; пары бензола 10,0 и 11,7 г/м<sup>3</sup>; т-ра входящей смеси 280° и выходящей 500°. После охлаждения объем газа 494  $м^3$ . Приводится схема установки для подогрева до 400° H<sub>2</sub>-содержащего газа, используемого для гидрогенизации.

Б. Энгля

**5М306. Выделение жидких углеводородов из природного газа при низкой температуре.** Maher Joseph L. Methods and means for low temperature separation of liquid hydrocarbons from natural gas. [National Tank Co.]. Пат. США 2873814, 17.02.59.—Для выделения жидких углеводородов и отделения воды из природного газа по выходе из скважины его пропускают через турбину, при этом давление его снижается до давления достаточно низкого, обеспечивающего охлаждение газа до заданной т-ры, при которой конденсируется вода и жидкие углеводороды, отделяемые потом от газа. Последний затем вновь сжимается компрессором, приводимым в движение турбиной, до дав-



ления в газопроводе. Начальное давление в скважине должно быть достаточно высоким для обеспечения надежного охлаждения газа и работы компрессора. Давление рекомпримированного газа выше, чем в стадии разделения и ниже, чем в скважине. Приведена схема установки. В. Щекин

**5M307.** Способ очистки газообразных углеводородов или газовых смесей. Bourbin Pierre-Jean. Procédé pour la purification d'hydrocarbures normalement gazeux ou des mélanges normalement gazeux. [Cie de Raffinage Shell Berre]. Франц. пат. 1215705, 20.04.60.—Предложено газообразные углеводороды (бутаны, бутены,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  или их смеси с примесями неуглеводородных газов) для удаления из них сернистых примесей контактировать при 350–600° (лучше 350–550°) и давл.  $\leq 35 \text{ кг/см}^2$  (1–5) с алюмосиликатным катализатором (КТ), содержащим 75–90%  $SiO_2$  и ~25–40%  $Al_2O_3$ , с последующим удалением образовавшегося  $H_2S$  по одному из известных способов. Пример. Смесь (в основном)  $C_4$ -углеводородов обрабатывалась на регенерированном (из каталитич. крекинга) алюмосиликатном КТ, содержащем 13,5%  $Al_2O_3$  и 0,35%  $S$ ; уд. поверхность КТ была 90  $m^2/g$ , пористость 0,25  $cm^3/g$ ; процесс вели в «кипящем» слое, при давл. 2 ат и т-рах 350–450–550–600°. При относительно незначительном изменении состава газа (при обработке до 550°) содержание сернистых соединений снизилось: по меркаптановой  $S$  с 0,064 до 0,0003–0,0004 вес. %, по суммарной  $S$  с 0,069 до 0,0055–0,0080 вес. %; после промывки обработанного газа щелочью  $S$ -соединения в нем практически отсутствовали. С. Розенфельд

**5M308.** Отделение воды от сжижаемых углеводородов. Donnelly Richard W. Method and apparatus for separating water and fluid hydrocarbons. [The Texas Co.]. Пат. США 2866834, 30.12.58.—Отделение воды от газообразных углеводородов (ГУ) протекает под давлением в процессе, в котором газовый поток охлаждается в теплообменнике с образованием углеводородных гидратов, после чего жидкость удаляется, а при повторном охлаждении отделяется вода. Полученные ГУ подсушивают известными способами. При работе установки в течение 24 час. выход ГУ увеличился на 6,2%. Приведена схема установки. А. Нагаткина

**5M309.** Получение ацетилена и цианистого водорода в электрической дуге. Pever Ernest F., Hess Howard V. Acetylene generation with an electric arc. [The Texas Co.]. Пат. США 2858261, 28.10.58.— $C_2H_2$  и HCN получают из газообразных углеводородов (напр., из технич.  $CH_4$ ) в реакторе с электродами в условиях прерывистого электрич. разряда.  $N_2$  вводят через полые электроды только во время разряда, в то время как газообразные углеводороды вводят между разрядами. Получающиеся газообразные продукты непрерывно отводят. В примере патента образующийся газ содержит (%): 51,7 N; 29,4 H; 9,2  $CH_4$ , 0,3  $C_2H_4$ ; 0,1  $C_2H_6$ ; 5,2 HCN и 4,2  $C_2H_2$ . А. Нагаткина

**5M310.** Ингибирование выпадения полимеров в процессе выделения ацетилена. Johnson Robert Bird, Sutherland Leslie Hunt. Inhibiting polymer precipitation in acetylene purification process. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2907801, 6.10.59.— $C_2H_2$  и высшие ацетилены экстрагируют из смеси газов при помощи бутиролактона. Для ингибирования выпадения полимеров высших ацетиленов при отгонке  $C_2H_2$  из полученного экстракта к бутиролактону добавляют 0,1–1,0 вес. % ингибитора, имеющего ф-лу  $R'N(R'')C_6H_4R'''$ , где  $R'$  и  $R''$  = H, алкилы  $C_1$ – $C_4$  или фенилы;  $R'''$  = H, NO,  $NO_2$ , OH, COOH или CHO. Как ингибитор применяют, напр. м-аминофенол, о-нитроанилин, о-нитро-N-фенилаанилин, N,N-диметилаанилин. Пример. Образцы, содержащие 50 ч. воды, 50 ч. бутиролактона и 0,25 ч. диацетилена, нагревали в запаянных трубках 16 час. при 125°. Образец, не содержащий

ингибитора, дал осадок полимеров. В образцах с 0,1 и 1,0 вес. % м-аминофенола имело место соответственно малое кол-во и отсутствие осадка полимеров.

М. Павловский  
**5M311.** Стабилизатор для растворителя ацетилена. Rolland Calvin Charles, Johnson Robert Bird. Acetylene solvent stabilizer. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2907804, 6.10.59.— $C_2H_2$  и высшие ацетилены экстрагируют из смеси газов при помощи бутиролактона. Для ингибирования выпадения полимеров высших ацетиленов при отгонке  $C_2H_2$  из полученного экстракта к бутиролактону добавляют 0,01–5,0 (0,1–1,0) вес. % ингибитора, имеющего ф-лу  $R'N(R'')CH_2CH_2CH_2NH_2$ , где  $R'$  и  $R''$  = H или алкилы  $C_1$ – $C_4$ . Ингибитором является, напр., диметиламинопропиламин или диэтиламинопропиламин. М. Павловский

**5M312.** Прибор для измерения количества газа. Jacobson Rollyn P. Device for measuring gas. [Sinclair Oil & Gas Co.]. Пат. США 2915220, 1.12.59.—Прибор, предназначенный для измерения небольших кол-в газа, напр. подаваемого в газоанализатор, состоит из сферич. емкости (Е), частично заполненной жидкостью (напр., ртутью), уровень которой в Е может изменяться путем перемещения присоединенной к Е гибким планом уравнивающей второй сферич. Е меньшего диаметра; внутри Е вставлена вертикальная трубка со скошенным концом, соединенная над Е с двухходовым краном; кран имеет один отвод для подсоединения, напр. к гребенке газоанализатора, и второй отвод, соединенный изогнутой трубкой с Е. Изменение уровня запорной жидкости позволяет перекрыть скошенный конец трубки. Перемещением уровня запорной жидкости и соответствующим переключением крана можно вводить в газоанализатор точно измеренное кол-во анализируемого газа. Дан эскиз прибора. К. З.

**5M313.** Выделение сажи из топочного газа. Howell Maurice R. Carbon black separation. [Columbian Carbon Co.]. Пат. США 2851124, 9.09.58.—При выделении сажи из дымовых газов она скопится в системе, но отбирают ее только из первичного циклона. Удаление сажи из других узлов системы производят продвинутой газом и рециркуляцией получающейся газовой суспензии в первичный циклон. А. Нагаткина

**5M314.** Способ отверждения сажевых гранул. Heller George L. Method of case hardening carbon black pellets. [Columbian Carbon Co.]. Пат. США 2900737, 25.08.59.—Предложен способ получения сухих сажевых гранул с повышенным сопротивлением раздавливанию. Сажевые шарики приготовленные сухим методом грануляции и имеющие насыпной вес 0,33  $kg/l$ , равномерно увлажняются с поверхности водой, подаваемой в кол-ве 40–90  $kg$  на 100  $kg$  сухих шариков, и затем высушиваются до содержания влаги  $\leq 1\%$  при т-ре  $\leq 200^\circ$ . Увлажнение и сушка гранул производится во вращающихся барабанах. Т-ра увлажняемых гранул 100–200°. Сушка гранул производится при 105° до испарения основной массы влаги, после чего т-ра гранул повышается до 200°. Увлажнение гранул ведется водой, подогретой до кипения. В. Кельцев

**5M315.** Способ приготовления гранулированной сажи. Wood Kames Q. Process and apparatus for carbon black handling and pelleting. [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2917374, 15.12.59.—Горячую сажу, выделенную сепараторами из газовой суспензии сажевых печей (после охлаждения), измельченную в микропультверизаторе, направляют по пневматич. системе линий (в качестве транспортирующего газа применяют часть газа сажевых печей после удаления основной части сажи) к ряду циклонных сепараторов, из каждого сепаратора выделенную сажу направляют винтовым транспортером в гранулирующий аппарат (вращающийся барабан). При выключении одного из аппаратов сажа из сепаратора циркулирует обратно в с-

стему линий. Пневмотранспорт горячей сажи экономичнее обычного механич. и позволяет применение обычной стали, не подвергающейся при этом коррозии. Дана схема установки. А. Равикович

5M316. Присадка, позволяющая использовать нефти и темные нефтепродукты в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания.—Complexe tensio-actif anticorrosion permettant d'utiliser directement dans les moteurs à injection de petite, moyenne et grande puissance le pétrole brut. [Pierre-Henri Nikel]. Франц. пат. 1216952, 29.04.60.—С целью применения нефтей и темных нефтепродуктов (напр., мазута) в качестве топлива для двигателей малой, средней и большой мощности, к нефти или нефтепродукту добавляют в качестве присадки, улучшающей сгорание, поддерживающей чистоту металл. поверхностей и обладающей поверхностноактивными и антикоррозийными свойствами, 0,0001—0,0015% состава «Deter-Cyl» (торговая марка), который содержит 5—25% аммонийно-нитрозных производных ароматич. углеводородов, 5—25% кетозифоров (сложных) или дикетозифоров и 15—50% гидрированных производных нафталина. А. Равикович

5M317. Дизтопливная присадка — нафтенат цинка. Масумян В. Я., Мхитарян Ш. А., Рафиев М. М., Сулейманов Ф. Г., Башаев В. Е. Авт. св. СССР 126209, 10.02.60.—Нафтенат Zn добавляют (напр., 0,3%) к сернистому дизельному топливу, содержащему, напр. 1—1,3% S, с целью снижения коррозии двигателя. Нафтенат Zn можно получить из цел. отходов от выщелачивания керосино-газойлевых фракций: отход при 70—80° смешивают с конц. р-ром  $ZnCl_2$  (3% на отход), выпавший нафтенат Zn отделяют и промывают от следов хлора. И. Берлин

5M318. Синергетическая композиция ингибиторов окисления. Smith Alvin Howard. Synergistic stabilizing compositions. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2917377, 15.12.59.—В состав указанной композиции, прибавляемой к этилированным бензинам в кол-ве 0,0001—0,1 вес.%, входят 70—30 вес.% одного из обычно применяемых ингибиторов окисления, как бутил-л-аминофенол, дибутил-л-фенилендиамин, дибутил-л-крезол (I) и 30—70% соединения (II), получающего конденсацией 4—6 молей окиси бутилена и 1 моля полиамина, содержащего 2—3 атома N в молекуле, разделенных углеводородными радикалами  $C_2$ — $C_3$ , напр. диэтилендиамин, при этом в II на 1 атом N, находящийся у атома N, должно приходиться 1—2 оксипропиленовые группы. Напр., II является продуктом конденсации (III) 5 молей окиси бутилена и 1 моля этилендиамина. Так, этилированный авиабензин с индукционным периодом (ИП) 125 мин. после добавления (ч. на 1 млн.) 10 и 20 I пмел ИП соответственно 160 и 950 мин., после добавления 5 I и 5 III — ИП 200 и после добавления 10 I и 10 III — ИП 1120 мин. С. Розенфельд

5M319. Новое металлорганическое соединение в качестве антидетонатора и мощнейшей добавки к моторным топливам. Haven Alfred C., Jr. Chemical product. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2816904, 17.12.57.—Предложен метод получения нового производного дициклопентадиенил-Fe — [(бензилоксиформамидо)-циклопентадиенил]-Fe — [(бензилоксиформамидо)-циклопентадиенил]-Fe (I) с ф-лой  $C_6H_5FeC_5H_4NHCOC_2H_5C_6H_5$  и т. п. 100—105°. Для получения I 1,7 г дициклопентадиенил-Fe-карбонильной к-ты перемешивают с таким же кол-вом р-ра  $PCl_5$  в 150 мл сухого бензола при т-ре ~20°. Суспензию отфильтровывают и жидкую конденсируют в вакууме, удаляя р-ритель и  $POCl_3$ . Остаток растворяют в 100 мл ацетона. Полученный р-р охлаждают до 0°—5° и обрабатывают р-ром 4 г Na-азиды в небольшом кол-ве воды. Смесь оставляют стоять при т-ре ~20° на полчаса и затем выпаривают в 600 мл холодной воды. Выделившийся твердый продукт отфильтровывают, отжимают досуха на фильтре и трижды извлекают

холодным эфиром, порциями по 150 мл. Эфирные вытяжки обеспечивают активированным углем, сумат сульфатом Mg и концентрируют в вакууме при т-ре ~20°. Полученный продукт (азидоформил)-дициклопентадиенил-(циклопентадиенил)-Fe-кристаллы с т. пл. 74—75° растворяют в кол-ве 0,85 г в 15 мл бензилового спирта и постепенно нагревают на масляной бане до 200° (~45 мин.). При 100—150° наблюдается значительное газообразование. Р-р концентрируют в вакууме и полученное масло выкристаллизовывают из смеси эфира и петр. эфира. После двух перекристаллизаций получают кристаллы I с т. пл. 112—113°. I используют как добавку, улучшающую детонационные характеристики этилированных бензинов, для улучшения самовоспламенения дизельных топлив и как мощную добавку. Так при введении I в кол-ве 0,0108 г/100 мл дизельного топлива и сжигании 250 мл этой смеси со скоростью 150 мл/час в токе воздуха, подаваемого в кол-ве ~46,5 м<sup>3</sup>/час, в камере сгорания образовалось 9 мг нагара, а с этим же топливом, без добавки при прочих равных условиях, 314 мг. А. Некрасов

5M320. Получение циклопентадиенилмарганцевых соединений. Brown Jerome E., De Witt Earl G., Shapiro Hymin. Manufacture of cyclopentadienyl manganese compounds. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2910492, 27.10.59.—Для получения трикарбонильного производного циклопентадиенильного соединения марганца [напр., бис-(циклопентадиенил)-марганецтрикарбонил (I) или бис-(метилциклопентадиенил)-марганецтрикарбонил] подвергают р-ции  $\geq 1,01$  молей циклопентадиенильного соединения натрия с 1 молем галогенида Mn ( $MnCl_2$ ) в присутствии  $\leq 1$  моля р-рителя при т-ре  $> 100^\circ$ , затем через продукт р-ции пропускают СО при т-ре  $> 150^\circ$ . В качестве р-рителя применяют диалкиловый эфир гликоля или циклич. эфир, напр. диметиловый эфир диэтиленгликоля (II) или тетрагидрофуран. Добавление р-рителя в кол-ве, большем указанного, ухудшает р-цию. 36,8 (в ч.) II, 103 метилциклопентадиенилнатрия и 312  $MnCl_2$  нагревают при перемешивании со 112 до 180°, при 180° через 8 мин. масса желатинируется и при дальнейшем перемешивании вновь разжижается, через 93 мин. заканчивается образование бис-(циклопентадиенил)-марганца. Для получения I через продукт р-ции при 165° пропускают СО под давл. 34 ат. Е. Покровская

5M321. Получение соединений циклопентадиенилтрикарбонилмарганца. Shapiro Hymin. Manufacture of cyclopentadienyl-manganese carbonyl compounds. [Ethyl Corp.]. Пат. США 2916505, 8.12.59.—Для получения антидетонационной присадки к бензинам — циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (I) или замещ. I, в котором заместителями являются углеводородные радикалы, находящиеся в циклопентадиениле, и углеводородная часть содержит 5—13 атомов C, 1 моль циклопентадиенилмарганца с одновалентным анионом (напр., галоидом) или его замещ. производного в р-ре инертного р-рителя подвергают р-ции с СО при т-ре от -50 до +300° и давлении от 1 до 1000 ат в присутствии 0,1—2 молей восстановителя ф-лы  $MR_x$ , где М — металл IА, IIА или IIIА группы периодической системы, R = H, алкил, алкинил, алкенил или арил, x — число, равное валентности металла. В качестве восстановителя можно применять, напр. алкилалюминий. Пример. Хлорид метилциклопентадиенилмарганца, полученный из 19 ч. бис-(метилциклопентадиенил)-марганца и 11,4 ч.  $MnCl_2$  в 80 ч. диметилового эфира диэтиленгликоля, смешивают с 4,4 ч. NaH в реакторе с мешалкой. Происходит энергичная экзотермич. р-ция. В реактор при перемешивании смеси при 165—195° подают под давлением СО в течение 4,2 часа и давл. 35—65 ат. Продукт р-ции фракционируют в вакууме, отбирая чистый метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец (II), выход которого 53% теоретич. Добавление 1,3 г II в расчете на металл к 1 л бензина

повысил бензина 5M322. топливна. от rocket 8.12.59. щего дистилля. при этом водородо. (напр., ботка р. термич. 5M323. тивных Milto santo Сырье — тельно катализ. вом кат. и изомер. фины д. формин. телем, силикат. аромат. парафи. гают п. лиза, со. тич. уо. реакти. чем ис. гия (т. тию ре. фракци. тич. ре. ное то. 5M32. L. Carl. lormen. верси. целью. меньш. ходим. к смес. мом д. железн. ношен. СО + I. 5M3. кобаль. zur Ko. lysato. 29.10.5. водор. остато. дости. спосо. для с. читель. зывае. газа в. чем в. лость. над С. пени. СО 8;. с эти. превр. ход я. ного

повысило октановое число (исследовательский метод) бензина с 83,1 до 102.

**5M322.** Приготовление реактивного или ракетного топлива. Shuman Frank R., Jr. Preparation of jet or rocket fuels. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2916446, 8.12.59.—Для получения ракетного топлива, обладающего высокой термич. стабильностью, нефтяной дистиллят, выкипающий в пределах 65—315°, подвергают селективной адсорбции на силикагеле, получая при этом рафинат, содержащий < 7% ароматич. углеводородов, обрабатываемый адсорбирующей глиной (напр., глина аттапульгит) в кол-ве  $\geq 6$  кг/м<sup>3</sup>. Обработка рафината глиной значительно повышает его термич. стабильность.

**5M323.** Производство высокоэнергетических реактивных топлив. Gluesenkamp Earl W., Kosmin Milton. Process for producing high energy fuels. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2910426, 27.10.59.—Сырье — нефтяную фракцию (бензиновую) с относительно высоким содержанием нафтенов подвергают каталитич. реформингу в присутствии H<sub>2</sub> на платиновом катализаторе, при этом нафтены дегидрируются и изомеризуются в ароматич. углеводороды, а парафины дегидроароматизируются; жидкий продукт реформинга разделяют (экстракцией селективным р-ителем, экстрактивной перегонкой или адсорбцией на силикагеле) на 1-ю фракцию, богатую моноциклич. ароматич. углеводородами, и 2-ю фракцию, богатую парафиновыми углеводородами. 1-ю фракцию подвергают пиролизу при  $t \geq 595^\circ$ ; жидкий продукт пиролиза, содержащий высококипящие полициклич. ароматич. углеводороды, подвергают гидрированию, получая реактивное топливо с более высокой  $t$ -рой кипения, чем исходное сырье, и с высоким содержанием энергии (теплота сгорания 8300—10 600 ккал/л). 2-ю фракцию реформинга разделяют на ниже- и вышекипящую фракцию, первую из которых возвращают на катализ. реформинг, вторую — можно добавить в реактивное топливо.

**5M324.** Конверсия окиси углерода. Paul Peter L. Carbon monoxide conversion process. [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2892685, 30.06.59.—При конверсии смеси газов CO + H<sub>2</sub>O на Fe-катализаторе с целью получения H<sub>2</sub>, если смесь CO + H<sub>2</sub>O содержит меньше серы (< 0,02 г на 1 м<sup>3</sup> газов), чем это необходимо для превращения Fe-катализатора в FeS, к смеси CO + H<sub>2</sub>O добавляют H<sub>2</sub>S в кол-ве, необходимом для обеспечения присутствия сульфидной формы железа. Условия конверсии:  $t$ -ра 320—540°, мол. соотношение H<sub>2</sub>O : CO от 1 до 10, содержание серы в смеси CO + H<sub>2</sub>O должно быть  $\geq 0,02$  г на 1 м<sup>3</sup>.

**5M325.** Способ гидрирования окиси углерода над кобальтовым или никелевым катализатором. Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung über Kobalt- oder Nickelkatalysatoren. [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 972900, 29.10.59.—В обычных способах синтеза алифатич. углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на Co- или Ni-катализаторах остаточный газ синтеза подвергают очистке от CO<sub>2</sub> по достижении конц-ии ее 20—26 об.%. В предлагаемом способе рекомендуется остаточный газ использовать для синтеза углеводородов при содержании CO<sub>2</sub>, значительно превышающем 26% (вплоть до 40%). Указывается, что при этом степень превращения синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) не только не снижается, а даже выше, чем в первой ступени; кроме того уменьшается опасность перегрева катализатора. Пример. При синтезе над Co-Ti-Mg-катализатором под давл. 10 ат в 3 ступени остаточный газ имел состав (в об.%) : CO<sub>2</sub> 41,0; CO 8; H<sub>2</sub> 16; CH<sub>4</sub> 12; N<sub>2</sub> 22,7. При проведении синтеза с этим газом контракция составила 16%, а степень превращения 70% (в расчете на смесь CO + H<sub>2</sub>); выход жидких продуктов синтеза 114 г. Состав остаточного газа: CO<sub>2</sub> 49,1; CO 3,4; H<sub>2</sub> 5,7; CH<sub>4</sub> 15,0; N<sub>2</sub> 27,0.

Н. Гаврилов

**5M326.** Аппарат и способ для карбюрирования воздуха. Goch Heinz. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines brennbaren Gemisches aus Oldämpfen und Luft. Пат. ФРГ 1039692, 5.03.59.—Аппарат для карбюрирования воздуха имеет устройство для поддержания постоянного уровня топлива в карбюраторе и для выравнивания давления в системе без контакта с наружной атмосферой. Приведена схема.

В. Щекин

**5M327.** Композиция масла для двигателей внутреннего сгорания. Tom Theodore B., Brehm Allen E. Upper cylinder lubricant and tuneup solvent composition. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2914479, 24.11.59.—Указанная композиция масла, способствующая снижению кол-ва отложений и снижающая износ в верхней части цилиндров, состоит из (об.%) 50—90 ароматич. экстракта, полученного при селективной очистке (напр., фенолом) минер. масла SAE-5W или -10W, и 50—10 моноциклического эфира (I) этиленгликоля. Композиция может также содержать 0,1—1% ингибитора ржавления, напр., димер (II) линолевой к-ты или диалкилдиметиламмонийхлорид. Рекомендуется композиция, состоящая из 75 ароматич. экстракта от очистки масла 5W, 24,3 I, 0,25 II в р-ре 0,25 керосина, 0,2 депрессорной присадки. При 40-часовом испытании двигателя Шевроле по методу FL-2 добавка в бензин 1% рекомендуемой композиции уменьшила износ верхних поршневых колец на 36% и значительно снизила кол-во отложений в двигателе, в том числе на 16% в камере сгорания.

П. Каздан

**5M328.** Защита минеральных смазочных масел от разрушения микроорганизмами. Dodge Edward B. Petroleum lubricants stabilized against hydrocarbon metabolizable microorganisms. [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2913414, 17.11.59.—Для предотвращения роста микроорганизмов (бактерий) к минер. смазочному маслу добавляют 0,005—10% соединения ф-лы ROCH(R')C(NO<sub>2</sub>)R, где X = H или Br; R + CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' — арил, хлорзамещ. или метоксизамещ. арил или гетероциклич. радикал. Так, добавка 0,075% 2-нитро-2-бром-1-метокси-1-фенилпропана к маслу для резания, состоящему из (вес.%) 85 легкого минер. масла, 10 oleиновой к-ты и 5 2-амино-2-метил-1-пропанола, предотвращает рост в нем бактерий *Pseudomonas aeruginosa* при выдержке масла в смеси с агаровой культурой бактерий 18 час. при 35°.

А. Равикович

**5M329.** Способ улучшения смазочных свойств масел. Gilmour Donald Keith, Shellard Arthur Donald. A process for improving the properties of lubricating oils. [«Shell» Research Ltd.]. Англ. пат. 828670, 24.02.60.—Смазочные свойства минер. масла, характеризуемые давлением растекания масла на твердых поверхностях, улучшают путем обработки масла перемешиванием (при окружающей  $t$ -ре) с 0,05—10 вес.% смеси неорганич. к-ты (преимущественно H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl) и воды. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или перемешиванием вначале с к-той, затем с воды. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Масло после обработки можно промыть водой и щел. р-ром, либо промыть водой и обработать смесью извести и активированной глины. Пример. 100 вес. ч. селективно очищ. масла с вязкостью 81 сст при 60° перемешивают 2 часа со смесью из 1,2 вес. ч. 40%-ной воды. HCl и 1 вес. ч. 30%-ной воды. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, промывают водой, воды. NaOH и вновь водой. Давление растекания на стали (дин/см) исходного масла 7,8, после обработки 20.

А. Равикович

**5M330.** Моторное масло, защищающее от ржавления. Brennan Elmer W. Anti-rust lubricating oil. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2921027, 12.01.60.—Композиция смазочного масла, выдерживающая 96-часовое испытание на ржавление по методу статич. водяной капли (MIL-P-17272-SHIPS), состоит из минер. масла и 4 присадок: 1) Ba- или Co-соли диизобутил- или



трет-амилфенолсульфида; 2) нефтяного Са-сульфоната; 3) Zn- или Cd-алкилдитиофосфата, в котором алкил  $C_6-C_8$ ; 4)  $\geq 0,2$  вес. % противоржавийной присадки, являющейся полиоксипентиллированным моноолеатом, монолауратом, моноальминатом или моностеаратсорбитаном, в молекуле которого 3—6 оксипентеновых групп. Так, моторное масло, удовлетворяющее нормам М. S. 9030 военно-морского флота США и выдерживающее испытание MIL-P-17272-SHIPS, состоит из (вес. %) ~94 минер. масла, ~5,4 детергентно-ингибирующей присадки (содержит ~3,44 минер. масла, ~1,35 Ba-соли динизобутилфенолсульфида и ~0,61 нефтяного Са-сульфоната), ~2,6 Zn-гексилдитиофосфата и 0,2—0,4 полноксипентиллированного моноолеатсорбитана (торговая марка «Tween 81»).

**5М331.** Смазочные масла для сверхвысоких давлений. Buckmann John P. Extreme pressure lubricating oils. [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2918433, 22.12.59.—Указанное масло состоит из эфирного смазочного масла (ЭМ) и 2—15 вес. % присадки для сверхвысоких давлений, являющейся полимерным эфиром (ПЭ) дикарбоновых к-т и гликоля или полигликоля, мол. в. ПЭ 700—5000 (1000—3000). В качестве ЭМ применяют диэфир дикарбоновой к-ты и одноатомного алифатич. спирта, моноалкилэфира гликоля или моноалкилэфира полигликоля. Дикарбоновые к-ты для приготовления ПЭ получают окислением парафина: очищ. парафин с т. пл. 49—74° окисляют при 99—126° продаванием  $O_2$ -содержащим газом до кислотного числа (КЧ) (мг КОН/г) 460—600, из окисленного продукта отгоняют легкие компоненты при ~2 мм рт. ст. до ~149°; остаток перегонки, содержащий дикарбоновые к-ты и их эфиры (отношение числа омыления к КЧ ~1,25), или выделенные из него дикарбоновые к-ты (напр., экстракцией смесью воды и низкомолекулярного спирта) этерифицируют алифатич. спиртом  $< C_7$  и полученный эфир подвергают р-ции перэтерификации с гликолем  $\geq C_4$  (напр., дипропиленгликоль пентандиол-1,5 и 2-этилгександиол-1,3) или полигликолем, у которого 1 гликольное звено содержит  $\geq 3$  атомов С, при 160—260° в присутствии катализатора (напр.,  $SnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CH_3COONa$ ,  $ZnCl_2$ ), из реакционной смеси удаляют перегонкой спирт и непрореагировавший гликоль, получая в остатке ПЭ. Пример. 14 кг очищ. парафина с т. пл. 63°, 310 г окисленного парафина-промотора окисления (получают продаванием парафина небольшим кол-вом воздуха при 93—124° и 1 ат без катализатора в течение 16—72 час., до перекисного числа 50—500 экв на 1 кг и КЧ 2—20) и 80 г Мп-нафтена загружают в аппарат из нержавеющей стали и продавают воздухом через пористый диск из нержавеющей стали, имеющий поры диам. ~10 м, при ~120° и ~9 ат; скорость придувания воздухом (1 л в 1 мин. на 1 кг парафина); с 1-го по 20-й час окисления ~0,3 (до КЧ парафина ~20), с 21-го по 75-й час 1,6—2,6 (в этот период содержание  $O_2$  в отходящих газах  $\geq 5-10\%$ ) и с 76-го по 95-й час ~0,75. При окислении примерно половину жидких продуктов, отходящих с газами, возвращают в окисляемую массу при помощи обратного холодильника. Получают 16 150 г окисленного продукта светло-янтарного цвета с КЧ 586. 4050 г окисленного продукта, 6600 г 2-этилгексанола, 50 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  и 4 л парафинистой фракции с т. кип. 95—150° нагревают с обратным холодильником 27 час., отгоняя при этом через ловушку 850 мл воды, продукт р-ции очищают перколяцией через колонну обесцвечивающей смолы, перегоняют при 2 мм рт. ст. до 160° и остаток перегонки — ЭМ фильтруют через диатомовую землю. Получают 6050 г ЭМ: вязкость 10,2 сст при 38°, индекс вязкости 103, т. заст. —70°, КЧ 0,35 и цвет по Гарднеру 5. Для приготовления ПЭ окисленный продукт перегоняют при 5 мм рт. ст. до 174°; 456 г остатка перегонки (КЧ 482), 583 г *n*-бутанола и 3,5 г *n*-толуолсульфокислоты

нагревают с обратным холодильником и при отгоне воды в течение 8,5 час., продукт р-ции перегоняют при 2 мм рт. ст., отбирая при 105—227° 519 г фракции диэфира; 70 г фракции, 104 г пентандиола-1,5 и 0,7 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  нагревают при пропускании тока  $CO_2$ , перемешивании и 180—240° в течение 3 час., продукт р-ции перегоняют при 1,1 мм рт. ст. до ~250° в жидкости, в остатке получают 63 г ПЭ в виде светло-коричневого вязкого масла: число омыления 438, мол. в. 1805. Масло для сверхвысоких давлений, полученное смешением 90 вес. % ЭМ и 10 вес. % ПЭ, имело вязкость 4,8 сст при 99° и 21,6 сст при 38°, индекс вязкости 159 и т. заст. —21° и выдерживало (не давая задира) испытание на 4-шариковой машине трения (1 млн., 1735 об/мин) при нагрузке 120 кг, тогда как при таком испытании одного ЭМ или диэтилоксиладината происходил немедленный задр.

**5М332.** Смазочные масла для сверхвысоких давлений. Beretvas Helen Sellei. Extreme pressure lubricants. [Standard Oil Co.]. Пат. США 2921903, 19.01.60.—Смазочное масло для сверхвысоких давлений, пригодное для гипоидных передач, состоит из минер. масла и 4 присадок: 1) 1,5—10% Pb-нафтена; 2) 0,2—3% (считая на S) серусодержащей присадки; 3) 0,3—8% (считая на Cl) хлорсодержащей присадки; 4) 1—10% олеиновой к-ты, усиливающей действие первых 3 присадок. В состав можно также ввести 1—10% алкилфенола, имеющего  $\leq 2$  алкилов с общим содержанием 8—12 атомов С (напр., нонилфенол или диамилфенол); алкилфенол улучшает растворимость присадок, особенно Pb-нафтена, в минер. масле и уменьшает осадкообразование при хранении масла. Так, масло, состоящее из минер. масла SAE-50, 5% Pb-нафтена (30% Pb), 5% осерненного капалотового жира (10—13% S) и 3% хлорированного углеводорода (73% Cl), при испытании на машине трения Тимкена дало максим. нагрузку до задира 16 кг, а при добавлении еще 4% олеиновой к-ты — 23 кг.

**5М333.** Композиции моторного масла. Moore Robert J., Ryder Elliott E., Jr, Jones Robert C. Lubricating oil compositions. [Shell Development Co.]. Пат. США 2913412, 17.11.59.—Композиция моторного масла для двигателей, работающих на бензинах с антидетонационными присадками, снижающая требуемое октановое число бензина и способствующая чистоте двигателя, состоит из смазочного минер. масла, 0,1—10% алкил-нафто-диароматич. углеводородов (АУ), в которых алкилы  $C_6-C_{22}$ , и 0,1—5% алкилфенола цел.-зем. металла. Пригодным АУ является брэксток, содержащий 15—35% алкил-нафто-нафталинов (повышение содержания АУ в брэкст-стоке можно достигнуть селективной очисткой или адсорбцией), или алкилаценафены с алкилами  $C_{16}-C_{22}$ , или алкилфлуорены с алкилами  $C_{16}-C_{22}$ . Масло ( $d_{16}^{16}$  0,879, вязкость 9,5 сст при 38°, индекс вязкости 105) мид-континентской нефти, содержавшее 1% Са-соли продукта конденсации октилфенола с  $CH_2O$  и 5% диодоцилаценафена, при испытании на двигателе Лаусона, работавшем на этилированном бензине, дало оценку чистоты поршня 7,8, против 4,0 для чистого масла (оценка 10 для чистого поршня).

**5М334.** 4-хлор- $\alpha$ -диметиламин-6-фенил-*o*-крезол — антиокислитель для нефтепродуктов. Rigtierink Raymond H. 4-chloro- $\alpha$ -dimethylamino-6-phenyl-*o*-cresol. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2926193, 23.02.60.—Указанное соединение (I) получают взаимодействием 4-хлор-2-фенилфенола (II) и диметиламина. 800 г 25%-ного водн. р-ра диметиламина прибавляют при перемешивании к эквивалентному кол-ву II, к полученной гетерог. смеси постепенно при перемешивании прибавляют 361 г 37—38%-ного водн. р-ра формальдегида, охлаждают до  $t_{-ry} < 45^\circ$ , перемешивают, кипятят 2 часа при ~95° и получают маслянистый I,

которые  
спирта  
характе

5М335  
лам —  
держан  
din a n  
lex carl  
mineral  
Oil Co.  
толени  
лам, я  
к тошл  
нам, ал  
нола (е  
но р-ц  
SCl<sub>2</sub>),  
Mg(OR  
нии 1,2  
фенола  
200° с  
соль 0,  
80—150  
голята  
фенола  
р-ции,  
ют, по  
1 экв  
ла. Пр  
бензол  
232 SC  
с обрат  
остатк  
чают н  
го рас  
21 сст  
сульфи  
бальни  
держ  
фенола  
2 час.,  
дувают  
ляют  
ОН-гру  
пидер  
фильт  
«Hylfo  
11,8 сс  
на 1 з  
(0,26  
испыт  
ного  
120 ч  
получ  
чистот  
оценк  
5М33  
амино  
ter R  
amine  
Co.]. Г  
разно  
нефте  
вание  
ся пр  
итакон  
где R  
Р-типо  
мере  
р-тил  
клям  
к-т (С  
к-ты

который охлаждают. Перекристаллизовыванием из спирта получают 1114 г твердого продукта кристаллического характера, с т. пл. 65—66,5° (95,9% теоретич.).

И. Берлин

**5M335. Приготовление присадок к моторным маслам — металлических солей алкилфенолсульфидов, содержащих карбонат.** Bradley John S., Otto Ferdinand P., Seger Francis M. Preparation of complex carbonated metal salts of alkyl phenol sulfides and mineral oil fractions containing to same. [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2916454, 8.12.59. — Для приготовления цел. детергентной присадки к моторным маслам, являющейся также диспергирующей присадкой к топливам и противоржавной присадкой к бензинам, алкилфенолсульфид, полученный р-цией алкилфенола (алкил  $C_8-C_{24}$ ) с  $SCl_2$  или  $S_2Cl_2$  (преимущественно р-цией 4 молей алкилфенолсульфидов с 3 молями  $SCl_2$ ), в р-ре масла нагревают с  $Ba(OH)OR$ ,  $NaOR$  или  $Mg(OR)_2$  ( $R$  — алкил  $C_1-C_4$ ) при 80—150° и соотношении 1,2—1,6 экв металла алкоголята на 1 экв ОН-групп фенола, реакциюную смесь контактируют при 125—200° с  $CO_2$  до введения в образующуюся комплексную соль 0,2—0,6 экв  $CO_2$  на 1 экв ОН-групп фенола, при 80—150° добавляют дополнительно указанного алкоголята в кол-ве 0,6—1 экв металла на 1 экв ОН-групп фенола, нагревают при 80—150° для прохождение р-ции, поднимают т-ру до 125—200° и отфильтровывают, получают масляный р-р присадки, в котором на 1 экв ОН-групп фенола приходится 1,5—3,5 экв металла. Пример. К смеси (а) 660 нонилфенола и 1320 бензола (р-ритель) добавляют при 20° в течение 3 час. 232  $SCl_2$ , перемешивают 1 час при 20°, нагревают 1 час с обратным холодильником, отгоняют р-ритель до т-ры остатка 140°, применяя продувку  $N_2$  и вакуум, получают в остатке 739 нонилфенолсульфида, 1 ч. которого растворяют в 3 ч. парафинистого масла (вязкость 21 сст при 38°). К 1170 масляного р-ра нонилфенолсульфида (содержит 2,4 экв ОН-групп фенола) добавляют при 80° 1528 р-ра  $Ba(OH)OCH_3$  в  $CH_3OH$ , содержащего 12,9%  $Ba$  (1,2 экв  $Ba$  на 1 экв ОН-групп фенола), при одновременном отгонке  $CH_3OH$ , в течение 2 час., поднимают т-ру до 200° при продувке  $N_2$ , продувают  $CO_2$  при 200° в течение 3 час., при 90° добавляют еще 1273 р-ра  $Ba(OH)OCH_3$  (1 экв  $Ba$  на 1 экв ОН-групп фенола) в течение 2 час. при отгонке  $CH_3OH$ , выдерживают 1,5 часа при 150° при продувке  $N_2$  и фильтруют в присутствии фильтровальной земли «Hyflo» (5%), получают продукт (уд. в. 1,037, вязкость 11,8 сст при 99°), содержащий 11,3%  $Ba$  (1,82 экв  $Ba$  на 1 экв ОН-групп фенола), 2,15%  $S$ , 0,52%  $CO_2$  (0,26 экв на 1 экв ОН-групп фенола), 0,16%  $Cl$ . При испытании масла SAE 30, содержащего 2,5% полученного продукта, на дизеле «Катерпиллер» в течение 120 час. с изменением топлива, содержащего 0,4%  $S$ , получена оценка загрязненности поршня 98,4 (100-частный поршень), тогда как масло без присадки дало оценку 61,9.

А. Равикович

**5M336. Продукт реакции итаконовой кислоты с амином в качестве присадки против ржавления.** Halter Robert E., McGrath Joseph J. Itaconic acid-amine reaction product. [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2908741, 13.10.59. — В качестве противоржавной присадки к бензинам, маслам и другим нефтепродуктам, ингибирующей также осадкообразование дистиллятных топлив при хранении, патентуется продукт р-ции примерно эквимолекулярных кол-в итаконовой к-ты и диамина ф-лы  $HN(R)CH_2CH_2CH_2NH_2$ , где  $R$  — насыщ. или ненасыщ. алкил  $C_3-C_{30}$  ( $C_{16}-C_{20}$ ). Р-цию проводят при т-ре 100—120°, отгоняя воду по мере ее образования; предполагается, что продукт р-ции содержит амид. Пример. 40,1 г (0,1 моля) 3-алкиламинопропиламина, в котором алкил получен из к-т ( $C_{16}-C_{20}$ ) соевого масла, 13 г (0,1 моля) итаконовой к-ты и 150 мл толуола нагревают 1 час при 110°, пока

не отгонится 1,8 мл воды, затем отгоняют толуол в вакууме. Полученный продукт добавляют к бензину в качестве противоржавной присадки в кол-ве 0,001—0,002% и к печному топливу для ингибирования осадкообразования ~0,01%.

Е. Покровская

**5M337. Новые химические соединения в качестве присадок к маслам, защищающим от ржавления.** Gottshall Ralph I., Kern Raymond T., Jr. New chemical compounds and mineral oil compositions containing the same. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2902499, 1.09.59. — Указанной присадкой является кислый продукт конденсации малеинового ангидрида (I) (или малеиновой к-ты) и димера ненасыщ. жирной  $C_8-C_{22}$  кислоты, имеющей 2 или 3 двойных связи, либо одно из следующих маслорастворимых производных такого продукта конденсации: соль алифатич. моноамина  $C_3-C_{22}$ ; амид, полученный из алифатич. моноамина  $C_3-C_{22}$ ; эфир одноатомного спирта  $C_3-C_{22}$ . При конденсации на 1 моль I берут 1—2 моля димера к-ты с 2 двойными связями [напр., димер (II) линолевой к-ты] или 1—3 моля димера к-ты с 3 двойными связями. Напр., в качестве присадок применяют: дилауриловый эфир или монолауриламид продукта конденсации 1 моля I и 1 моля II, пенталауриловый эфир продукта конденсации 1 моля I и 2 молей II, лауриламиновую соль монолауриламида продукта конденсации 1 моля I и 1 моля II. Пример. 1 моль I и 1 моль II нагревают 2 часа при ~175°, получают продукт конденсации, к последнему добавляют при ~90° 2 моля лаурилового спирта, нагревают 40 мин. при ~170°, отгоняя при этом 2 моля воды, получают дилауриловый эфир продукта конденсации в виде полутвердого в-ва. Добавление 0,05% полученного эфира к турбинному маслу устраняло ржавление образца стали при испытании по методу ASTM D665-52T (24 часа в перемешиваемой смеси 300 мл масла и 30 мл воды).

Г. Марголина

**5M338. Синергетическая смесь присадок для сверхвысоких давлений к смазочным маслам.** Watson Harold J. Lubricating composition containing a synergistic extreme pressure additive. [Texaco Inc.]. Пат. США 29211902, 19.01.60. — Для придания смазочным маслам способности работать при сверхвысоких давлениях к маслу добавляют синергетич. смесь 2 присадок: 1) 0,5—5 вес.% хлорированного парафина (35—45%  $Cl$ ) (I); 2) 0,002—0,1%  $Zn$ - или  $Cd$ -диалкилдитиокарбамата, в котором алкил  $C_2-C_{14}$ . Так, композиция масла, удовлетворяющая нормам MIL-L-17331A (Ships) на масла для морских турбин, состоит из (вес.%) 97,636 дистиллятного масла фулфурыльной очистки (вязкость 108 сст при 38°, индекс вязкости 90, т. заст. —23°), 2 I, 0,01  $Zn$ -дибутилдитиокарбамата (II), 0,3 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, 0,03 алкиленилтарной к-ты, в которой алкил является тетрамером пропилена (1-я противоржавная присадка), 0,003 смеси моно- и дилаурилофосфата (2-я противоржавная присадка) и 0,001 антипенной присадки, являющейся 10%-ным р-ром диметилсиликоновой жидкости в керосине. При испытании на 4-шариковой машине трения указанная композиция дала среднюю нагрузку по Герцу 31 кг, тогда как композиция, не содержащая II, 26 кг, композиция, не содержащая I, 17 кг, композиция, не содержащая I и II, 17 кг.

А. Равикович

**5M339. Амидосодержащие полимеры (добавка к топливу) и их получение.** Newey Herbert Alfred. Amide containing copolymers and their preparation. [Shell Development Co.]. Пат. США 2912416, 10.11.59. — В качестве добавки к жидкому топливу, повышающей его стабильность при хранении, и присадки к смазочным маслам, сообщающей им детергентные свойства и снижающей износ, используют продукт сополимеризации 3 мономеров: 1) алкена-1,  $C_{10}-C_{30}$  (может быть получен путем крекинга парафина); 2) эфира непредельной карбоновой к-ты и алкана  $C_1-C_4$ , напр., метилметакрилат; 3) N-замещ. амида той же к-ты, что и

в эфире, в котором заместитель содержит полярную группу  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CHO}$  или  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ , где  $\text{R} = \text{H}$  или углеводородный радикал. Подходящим 3-м мономером является N-(диметиламинопропил)-акриламид или N-(этанол)-акриламид. Группы 3-го мономера в сополимере можно образовывать за счет обменной р-ции части групп 2-го мономера с соответствующим амином в процессе сополимеризации. Соотношение мономеров подбирают с таким расчетом, чтобы сополимер содержал от 4 до 1,1 эфирных и амидных групп на 1 группу алкена. Сополимеризацию ведут при 50–250° в присутствии перекисного катализатора, напр., перекиси бензоила. Сополимер должен иметь мол. в. < 150 000, предпочтительно 10 000–40 000. Пример. (ч.) 504 (2 моля) октадецена-1, 43 (0,5 моля) метилакрилата и 2,7 2,2-бис-(трет-бутилперокси)-бутана нагревают при 110° в течение 16 час., из реакционной смеси отгоняют под вакуумом мономеры, получают в остатке 23,6% полимера, содержащего 1,3 группы метилакрилата на 1 группу алкена. 100 полимера и 60 N,N-диметиламинопропиленамин нагревают при 100° в течение 4 час., из реакционной смеси отгоняют под вакуумом образовавшийся спирт и получают в остатке сополимер мол. в. 24 000, в котором 32,8% эфирных групп превращено в аминогруппы, а отношение суммы эфирных и амидных групп к алкеновым группам 1,3:1. Жидкое топливо с добавкой 0,01 вес.% сополимера дало лучшие результаты при испытаниях на образование осадка, устойчивость цвета и выщелачивание при воздействии водяного пара, чем то же топливо с добавкой коммерческой присадки, состоящей из смеси Na-сульфоната и Ca-соли продукта конденсации алкилфенола и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Добавка 0,5 вес.% сополимера к минер. маслу SAE 30 значительно снизила образование лаковых отложений и уменьшила на 40% износ при испытании масла на двигателе по методу FT-2.

А. Шахов

**5М340.** Смазочный материал для текстильных машин. Schiermeier Knapel F. Textile lubricants. [Shell Development Co.]. Пат. США 2913407, 17.11.59.—Обычные смазочные материалы, используемые в текстильной пром-сти, дают неудовлетворительные результаты при переработке нейлонового волокна. Предлагаемая композиция для смазки текстильных машин, изготовляющих ткани из синтетич. волокна, напр., нейлона, состоит из минер. масла, 0,25–3 (0,5–2,5) % присадки, в состав которой входят маслорастворимая Na-соль нефтяной сульфокислоты; неполный сложный эфир глицерина и жирной к-ты  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ ; смесь из 60–90% сложного эфира алифатич. спирта  $\text{C}_2-\text{C}_3$  и жирной к-ты  $\text{C}_1-\text{C}_5$  и 10–30% того же спирта; алкилфенол. Пример. Na-соль нефтяной сульфокислоты 0,5%, моноглицерид олеиновой к-ты 2,25%, смесь из 85 ч. изоамилацетата и 25 ч. амипового спирта 1,5%; 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенол 0,5%, минер. масло ( $v_{38}$  20 сст) до 100%. Предложенная смазка имеет хорошие антикоррозионные свойства, не оставляет пятен на ткани и хорошо отмывается.

С. Розенфельд

**5М341.** Смазочные композиции для колец сучильной машины. Morway Arnold J. Twister ring lubricant. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2922762, 26.01.60.—Смазочная композиция состоит из петролатума с т. капл. 25–55 (45–55°) и констенцией по ASTM 160–275 мм/10 (200–275) и 5–30 (10–25) вес.% водн. смеси солей щел.-зем. металлов и низкомолекулярных карбоновых к-т с 1–3 атомами С в молекуле (I), напр.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и солей карбоновых к-т среднего мол. веса, содержащих 7–40 атомов С в молекуле (II), напр. каприловой к-ты, причем мол. отношение I:II составляет 2:1 до 40:1 (5:1 до 30:1). Для приготовления композиции петролатум размягчают, диспергируют в нем металлич. основание, прибавляют смесь указанных к-т, охлаждают, полученную смазку гомогенизируют. Пример. Петролатум рас-

плавляют при нагревании до ~50°, прибавляют известь, диспергируют, прибавляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и каприловую к-ту, после чего т-ра смеси поднимается выше 80°, перемешивают для понижения т-ры, охлаждают, гомогенизируют и получают однородную смазку с т. капл. 90°.

И. Берлин

**5М342.** Масляные дисперсии гидратов ацетата кальция. Morway Arnold J. Oil dispersions of calcium acetate hydrates. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2927892, 8.03.60.—Для получения смазочной композиции гидрат (или бигидрат) ацетата Са в кол-ве 2–40 (5–40) вес.%, полученный нейтр-цией при т-ре <90°  $\text{CH}_3\text{COOH}$  гидроокисью кальция, в присутствии воды, диспергируют в смазочном масле. Пример. К 58,0 вес.% минер. смазочного масла (20 сст при 38°) прибавляют 17,0 вес.% гашеной извести и 25,0 вес.% лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , смесь охлаждают до 65° при перемешивании в течение 30 мин. и гомогенизируют.

И. Берлин

**5М343.** Стабилизация сульфированного керосина органическими сульфоксидами. Jolly Samuel E. Stabilizing sulfonated petroleum with organic sulfoxides. [Sun Oil Co.]. Пат. США 2927076, 1.03.60.—Керосин контактируют с сульфировующим агентом, образующиеся маслорастворимые сульфокислоты нейтрализуют, экстрагируют низшим алифатич. спиртом, с последующим нагреванием до т-ры  $\geq 340^\circ$ . Предлагаемое улучшение заключается в уменьшении выделения кислотных газов в процессе нагревания путем обработки керосина, из которого экстрагируют нейтрализованные к-ты, органич. сульфоксидом, напр. диметилсульфоксидом, с последующим отделением последнего. Так, в результате контактирования парафинистого рафината с диметилсульфоксидом, с последующей трехкратной экстракцией существенно снижается кол-во в-в, содержащих кислотный газ. Аналогичные результаты получены при обработке нефтепродукта смесями диметилсульфоксида и диметилсульфоксид-изопропанол.

И. Берлин

**5М344.** Новая композиция с улучшенными смазочными свойствами, состоящая из фторхлорсодержащих полимеров. Neunherz Dickson E. Novel composition of improved lubricating properties comprising a fluorochloro polymer. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2927893; 2927894, 8.03.60.—По пат. 2927893. Смазочная композиция, способная выдерживать высокие нагрузки, состоит из ~20 вес.% жидкого теломера трифторхлорэтилена с открытой цепью, с 4–20 атомами С, содержащую несколько мономеров и концевых Cl-групп, и жидкого линейного полимерного силоксана, напр. метилфенилсилоксана, метил-н-бромфенилсилоксана, метил-н-хлорфенилсилоксана, метил-м-трифторметилфенилсилоксана, метил-3,4-дихлорфенилсилоксана или диметилсилоксана с вязкостью  $\geq 10$  сст при 25°. В частном случае композиция состоит из 10 вес.% теломера трифторхлорэтилена с 4–20 атомами С, 60 об.% жидкого метилфенилсилоксана с вязкостью  $\geq 10$  сст при 25° и 30 об.% ди-2-этилгексилового эфира себаценовой к-ты. По пат. 2927894. Композиция состоит из описанного выше теломера трифторхлорэтилена (~5 вес.%) и диэфира алифатич. дикарбоновой к-ты, в котором каждый спиртовый радикал содержит разветвленный алкил с 4–12 атомами С, а радикал к-ты состоит из 6–12 атомов С.

И. Берлин

**5М345.** Полипропиленовые консистентные смазки. Morway Arnold J., Seelbach Charles W., Lippincott Samuel B. Polypropylene grease. [Research and Engineering Co.]. Пат. США 2917458, 15.12.59.—Для получения консистентных смазок с хорошей липкостью (даже к влажным поверхностям), механич. стабильностью, высокими противозадирными и противозносными свойствами целесообразно загущать минер. или синтетич. масла смесью комплексных мыл (КМ) и изотактич. полипропилена (ИП) мол. в.



10°—40° с т. пл. 120—240°. Ввиду неравновесности ИП в масле предлагается использовать его в смеси с маслорастворимым аморфным полипропиленом (АП) мол. в. 300—10 000. Отношение АП к ИП должно быть >10. Рекомендуются КМ целл-зем. металлов (Sr, Ba, Mg, но особенно Ca). Содержание в смазках ИП составляет 2—5%, КМ 5—35%, остальное АП, часть которого (до 30% и более на смазку) целесообразно заменять смазочным маслом. В состав смазок могут включаться загустители других типов, наполнители и присадки. Для изготовления смазки при нагреве до 150° смешивают АП и ИП. К смеси добавляют приготовленное отдельно КМ, а если в состав смазки входит масло, то мыльно-масляную суспензию. Возможно приготовление смеси АП с ИП и компонентами, необходимыми для получения КМ. В этом случае смесь нагревают до 230°, что обеспечивает диспергирование ИП и образование КМ. Пример (в %). 9,8 Ca(OH)<sub>2</sub>, 3 ИП и 68,2 АП тщательно перемешивают без подогрева и добавляют к ним смесь 6 кокосового масла (26% каприловой, 57% капроновой и 17% лауриновой к-ты) с 12 искусной к-ты. Полученная композиция при перемешивании нагревается до 80° в течение 30 мин. Затем включают внешний подогрев и поднимают т-ру до 225°. Через 3 часа нагрев прекращают, смазку быстро охлаждают до 95°, добавляют к ней 1-фенил-α-нафтиламина (антиокислитель), гомогенизируют и расфасовывают в тару. Готовая смазка имеет т. капл. >260°, высокую адгезию и когезию, хорошую хим. стабильность. Работоспособна при т-ре 120° и 10 000 об/мин при испытании в подшипниках качения в течение >2000 час. Смазки указанного типа рекомендуются для применения в открытых шестернях и шарнирах, работающих в условиях высоких ударных и знакопеременных нагрузок. В. Сияндын

**5M346. Безводные кальциевые смазки, содержащие свободные жирные кислоты.** Martinek Thomas W., Fronczak Ernest T. Anhydrous calcium base grease containing free fatty acid. [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2900340, 18.08.59.—Для получения стабильных консистентных смазок с гладкой текстурой и высокой т-рой каплепадения предлагается загущать минер. масла безводн. Са-мылом смеси равных кол-в высокомолекулярных насыщ. окислелот (напр., окистеариновой) и обычных высших жирных к-т, содержащих не более одной двойной связи на молекулу (напр., олеиновой, бегеновой и т. п.). В качестве стабилизатора в смазку взамен обычно используемой воды вводят 0,3—1,85% лабтика к-т (при содержании в смазке 20% мыла). В случае применения минер. масел, содержащих нафтеновые и другие к-ты, они должны быть предварительно нейтрализованы NaOH. При получении смазки необходимо на всех стадиях процесса изготовления поддерживать содержание в ней свободных к-т в указанных выше пределах. Пример. 300 г брайт-стока нагревают при перемешивании до 75° и добавляют к нему водн. р-р 1,5 г NaOH. После повышения т-ры до 90° в котел при перемешивании вводят смесь (по 109,8 г) гидрированного кастрового масла и технич. олеиновой к-ты. При той же т-ре и перемешивании добавляют 30,6 г Ca(OH)<sub>2</sub> и 100 г минер. масла (v<sub>35</sub> 45 сст), а затем еще 80 г минер. масла, использованного для ополаскивания емкости из-под Ca(OH)<sub>2</sub>. Во время нейтр-ции жирных к-т щелочью т-ру поддерживают на уровне 100° в течение 15 мин. По мере обезвоживания мыльно-масляного расплава он начинает разделяться на две фазы. Для предотвращения распада в смазку добавляют 10 г смеси гидрированного кастрового масла и олеиновой к-ты. При этом содержание свободных к-т в смазке повышается и достигается отношение мыло : свободные к-ты 20 : 1,85. Готовую мягкую смазку с гладкой текстурой разводят минер. маслом до конц-ии мыла 4% и содержания свободных жирных к-т 0,39%. Общий расход брайт-стока при изготовлении смазки равняется 4272 г и масла 1002 г. Получен-

ная смазка используется в катках гусеничных тракторов. В. Сияндын

**5M347. Кальциевая консистентная смазка, содержащая никелевую, свинцовую, или литиевую соль сложного эфира диалкилдитиофосфорной кислоты.** Nelson John Walter, Kleinholz Milton P. Calcium base grease containing a nickel, lead or lithium salt of a dialkyl dithiophosphoric acid diester. [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2899388, 11.08.59.—В качестве антиокислительной присадки к консистентной смазке, получаемой загущением безводн. Са-мылом 12-оксистеариновой к-ты, предлагается вводить в ее состав 0,1—5 (0,5—2) вес.% растворимой в масле металл. (Ni, Pb, Li) соли диэфира диалкилдитиофосфорной к-ты (алкилы C<sub>4</sub>—C<sub>12</sub>). А. Кузьмина

**5M348. Консистентные смазки, загущенные солями сульфоксидосоединений.** Odell Norman R., Lyons Joseph F. Lubricating greases thickened with metal salt of sulfonated hydroxy azo compounds. [Texaco Inc.]. Пат. США 2908644, 13.10.59.—Для получения высококачественных консистентных смазок предлагается загущать минер. или синтетич. масла 5—45 (15—35) вес.% пигментов с высокой т-рой плавления общей ф-лы ArN=NAr', где Ar — арил (фенил или нафтил или их производные) и Ar' — нафтол или его производные. Ar или Ar' содержат не менее одной группы —SO<sub>2</sub>Me, где Me — целл-зем. или другой поливалентный металл: Al, Mn, Pb, Mg, Fe и т. д. Ar и Ar' могут содержать замещающие группы — алкилы, арилы, алкиларилы, ариларилы, —OR, —COOR, —OH, NO<sub>2</sub> и др. Рекомендуются соли моносulfированных оксидосоединений, напр. Ca, Sr- и Ba-соли 2-(2'-окси-1'-нафтилазо)-1-нафталинсульфоновой к-ты; Al- и Ba-соли 4-(2'-окси-1'-нафтилазо)-бензолсульфоновой к-ты или Ca- и Mn-соли 6-(1'-нафтилазо)-5-окси-1-нафталинсульфоновой к-ты. Получение загустителей состоит в обработке нафтолов или сульфонафтолов солями диазона и обращении получаемого при этом красителя в нерастворимый пигмент путем осаждения его гидратами окиси соответствующих металлов. В состав смазки могут входить также загустители других типов (мыла высших жирных к-т или неорганич. продукты) и присадки к консистентным смазкам обычных типов. Приготовление смазок заключается в смешении тонкоизмельченного пигмента (частицы < 5 μ) и присадок с маслом и гомогенизации полученной смеси в колл. мельнице, краскотерке и т. п. при обычной или повышенной (до 150° и выше) т-ре. Пример. Одномолярный р-р 4-(2'-окси-1'-нафтилазо)-бензолсульфоновой к-ты в течение 3 час. нагревают с Al(OH)<sub>3</sub> при pH 6,5—5,5. Получаемый при этом пигмент представляет адсорбционный комплекс 40—45 вес.% Al-соли органич. к-ты и свободного Al(OH)<sub>3</sub>. Минер. масло (нафтенный дистиллят v<sub>35</sub> 75 сст) загущают 30 вес.% пигмента, измельченного до частиц < 2 μ с уд. поверхностью > 33 м<sup>2</sup>/г, посредством двукратной гомогенизации смеси пигмента с маслом в колл. мельнице (азор 0,05 мм). Полученная смазка имеет гладкую текстуру, высокую механич. и хим. стабильность, хорошую водоупорность и т. капл. > 260°. В. Сияндын

**5M349. Консистентные смазки на неорганических загустителях с добавкой гидрофобизирующего агента — полиактама.** Preiss Donald M. Lubricating grease containing an inorganic gelling agent and a polyactam. [Shell Development Co.]. Пат. США 2917457, 15.12.59.—Консистентные смазки на неорганич. загустителях (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бентонитовые глины, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiS, пигменты, MoS<sub>2</sub> и др.) чувствительны к действию влаги. Обычные гидрофобизирующие агенты (четвертичные амины и др.) имеют плохую термич. стабильность. Для получения водостойких неорганич. смазок, работоспособных при высоких т-рах (200° и выше), предлагается загущать соответствующие минер. или синтетич. масла неорганич. загустителями, гидрофобизированны-

ми полилактонами. Введение полилактама также повышает загущающую способность неорганич. загустителей. Лактамы представляют собой производные моноаминоинокарбоновых к-т, причем число атомов С между амино- и карбоксильными группами должно быть  $>4$ , что облегчает полимеризацию лактамов. Концы полилактамов изменяются от 5 до 250 вес.% на загуститель, а их мол. вес должен быть  $>500$ . Полимеризация лактамов осуществляется, обычно, после смешения их с загустителем при нагреве до 40–260° в течение 1–48 час. Приготовление неорганич. смазок обычно производится путем замещения воды в водн. суспензии загустителя на промежуточный взаимный р-ритель и затем этого р-рителя на масло. Введение и полимеризация мономерного лактама может осуществляться на любой стадии процесса изготовления смазки, но предпочтительно в водн. среде. Пример. К 2%-ной водн. суспензии гекторитовой глины добавляют 7% (на глину) 85%-ной  $H_2PO_4$  и 100% (на глину)  $\epsilon$ -капролактама. Воду в суспензии замещают сначала на изопропиловый спирт, а затем на фенилметилполисилоксановое масло ДС 550. После отгонки спирта смазку в течение 12 час. нагревают (желательно в атмосфере  $N_2$ ) до 205–220°. Образующийся при этом на поверхности глиняного загустителя полилактама придает смазке высокую водостойкость. При испытании при 260° и 10 000 об/мин в подшипнике качения смазка сохраняла работоспособность в течение 80 час. В. Спичин

**5М350. Способ приготовления литевых консистентных смазок.** Zweifel Henry C., Voss Henry J., Gower Howard D. Process for lithium base grease. [Sinclair Refining Co., Richfield Oil Corp.]. Пат. США 2898298, 4.08.59.—Предложен способ приготовления при невысоких т-рах (150–165°) однородных литевых консистентных смазок (КС), содержащих небольшое кол-во загустителя. В котел с паровой рубашкой загружают часть масла и все жиры (5–25% к весу смазки), в которых гидрированное кастровое масло составляет  $\geq 80\%$ , омывают жиры LiOH, обезвоживают мыльную основу при т-ре  $\leq 165^\circ$ , добавляют остальное масло и пропускают смазку через колл. мельницу, благодаря чему мыло диспергируется до волокон длиной  $\sim 1$  м. Пример. В котел с паровой рубашкой загружают 49,5 ч. говяжьего сала, 449,5 ч. гидрированного кастрового масла и 1580 ч. минер. масла ( $v_{100}$  16 сст). При 82–88° смесь перемешивают, приливают водн. р-р LiOH с той же т-рой и, продолжая нагрев и перемешивание, обезвоживают смазку при 150–160°. Затем прекращают нагрев и при перемешивании добавляют еще 2012 ч. минер. масла. При 93° к смазке добавляют две присадки по 10 ч. hyamine В (товарный аминометилалкилфенол) и октил- и арилаткилдифениламин (товарный продукт р-ции диизобутилена, стирола и дифениламина), охлаждают смазку до 77°, пропускают ее через колл. мельницу, деаэрируют и расфасовывают. Готовая смазка имеет т. капл. 193°, пенетрацию 276 при 25°. При испытаниях в ступицах задних колес городских автобусов смазка и подшипники оказались в хорошем состоянии после пробега 32 000 км. Высокие качества предлагаемой смазки связаны с ее структурой. Как показали исследования в электронном микроскопе, длина волокон мыла в ней составляет 0,25–2 м, ширина  $\sim 700$  А, а у такой же смазки, приготовленной при 218°, 40% волокон имеют длину 1–5 м, а остальные  $>5$  м. П. Каждан

**5М351. Смазочно-охлаждающий материал для обработки металлов.** Schiermeier Knapel F. Metal working lubricant [Shell Development Co.]. Пат. США 2913411, 17.11.59.—Прозрачный эмульсионный концентрат, применяемый в виде водн. эмульсии (1 ч. концентрата на 10–40 ч. воды) в качестве эффективной смазочно-охлаждающей жидкости при обработке металлов, стабильной и не вызывающей ржавления, состоит

из (вес.%) 10–30 минер. масла с вязкостью 4–43 (10–25) сст при 38°, 50–60 воды, 5–25 (10–20) маслорастворимого нефтяного Na-сульфоната, 4–10 Na-рицинолата или Na-соли жирных к-т кастрового масла, 0,1–2 (0,3–1)  $Na_2CO_3$ , 0,1–1 фенольного бактерицидного агента и 0,001–0,01 полисилоксановой антипенной присадки. Примерный состав: 20 нефтяного Na-сульфоната, 6 рицинолевой к-ты, 0,6 NaOH, 0,5  $Na_2CO_3$ , 0,3 Na-о-фенилфенолата, 0,003 полисилоксана, 21 дистиллятного масла с вязкостью 20,7 сст при 38° и остальное вода. Г. Марголина

**5М352. Пластичные смазки на основе Na-мыл, содержащие сульфонат и сульфокарбоксилат.** Franklin Leslie U., Gebhart Julius C. Sulfonate and sulfo-carboxylate containing sodium base grease. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2889280, 2.06.59.—Указанные смазки с высокой т-рой каплепадения, содержащие до 2 вес.% свободного NaOH, получают диспергированием в минер. масле (вес.%) 0,5–5,0 сульфата Na,  $\geq 0,1$  Na-соли тиокарбоновой к-ты; 5–40 Na-мыла жирных к-т с 12–22 атомами С в молекуле. И. Берлин

**5М353. Определение содержания асфальтовых веществ в нефтяных углеводородах посредством измерения электропроводности.** Williams Rollie B., Saunders Rhoderick K. Determination of asphaltic components of petroleum hydrocarbons by measuring the electrical conductivity thereof. [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2909483, 20.10.59.—При переработке асфальтового сырья (при деасфальтизации) для регулирования процесса определяют содержание асфальтенов в пробе материала растворением в ароматич. углеводороде (бензоле) для получения р-ра с достаточной текучестью и затем измеряют электропроводность р-ра. Пример. Нефтяные фракции с различным содержанием асфальтовых в-в растворяли в бензоле, каждый из приготовленных образцов помещали в прибор для определения электропроводности, имеющий стержневые электроды, расположенные на расстоянии  $\sim 10$  мм. Каждый из электродов имел площадь поверхности  $\sim 580$  мм<sup>2</sup>. Электроды подключали к источнику постоянного тока напряжением 90 в и измеряли силу тока чувствительным миллиамперметром при  $\sim 20^\circ$ . Предварительно содержание асфальтенов в каждом образце определялось обычным способом осаждением р-рителями. Для остатка нефти Восточного Техаса содержание асфальтенов при осаждении р-рителем составляло 10 вес.%, а при контроле по электропроводности 9%. Соответственно для остатка нефти Луизианы 5 вес.% и 7,5%, а для остаточной фракции нефти Лос-Анжелеса 20 вес.% и 25%. И. Руденская

**5М354. Способ измерения температуры вспышки нефтепродуктов.** Зайдман Н. М., Низовцев И. В., Оречкин Д. Б., Денисенко М. Е., Яцковский Т. Т. Авт. св. СССР 129873, 1.07.60.—Способ измерения т-ры вспышки нефтепродуктов, позволяющий производить измерения в потоке путем сжигания пробы (подогретой смеси — воздуха, насыщенного парами испытуемого нефтепродукта) в термодим. детекторе, выполненном по схеме электрич. моста, сбалансированного при сжигании эталонного продукта. Возникающий при этом сигнал небаланса моста позволяет автоматич. регулировать т-ру нагревателя, а следовательно, и т-ру смеси. И. Берлин

См. также: Происхождение нефти и природных газов 5Г106, 5Г173, 5Г174. Хим. переработка нефти и газа 5Л17, 5Л18, 5Л19, 5Л21, 5Л24, 5Л42, 4Л48. Нефтеперерабат. оборудование 5И121, КИП, 5И148. Коррозия 5И179, 5И214, 5И216, 5И217, 5И219, 5И243, 5И256, 5И272, 5И275, 5И276. Стойные воды нефтеперерабат. установок 5И293, 5И356, 5И385. Горение топлив 5Б594, 5Б602. Анализ и испытание нефти и нефтепродуктов 5Д154

Рефер

Реф

5Н1. Излучен. Wolf g radiat ion. Высокая. чин, сд ровани и с в (СПА) мощно 250 000 примен читель четы с ых и вы при целью ния ил 5Н2. ми до Wof ing of 203 (а бы ме ния. 1 сек. спосо Для достат на хр 250 к един обра проду ся ко

5Н1. ности Г. М. англ. 50 00 В, В.

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## VIII

Рефераты 5Н1—5Н441

№ 5

10 марта 1961 г.

### Н. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ, ЖИРОВ, МОЮЩИХ СРЕДСТВ, ФЛОТОРЕАГЕНТОВ И ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

#### ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы Б. А. Николаев, Г. А. Новоселова,  
А. Л. Прогорович

**5Н1. Перспективы использования ионизирующих излучений для обработки пищевых продуктов.** Huber Wolfgang, Klein August S. Future for food irradiation. «Nucl. Energy», 1960, Aug., 371—372 (англ.).—Высокая стоимость облучения являлась одной из причин, сдерживающих развитие этого способа консервирования пищевых продуктов. В настоящее время в связи с выпуском фирмой Applied Radiation Corporation (США) новой модели линейного ускорителя, с помощью которого можно облучать дозами порядка 250 000 рад до 4200 кг продуктов в час, перспективы применения облучений с экономич. точки зрения значительно улучшаются. Приведены сравнительные расчеты стоимости облучения при использовании различных источников излучений. Рассмотрены перспективы применения его для различного рода продуктов с целью полной стерилизации, продления сроков хранения или для уничтожения вредителей. С. Светов

**5Н2. Облучение свежих пищевых продуктов малыми дозами излучений.** Eukel Warren W., Huber Wolfgang. Tooling up for low dose irradiation processing of fresh foods. «Food Technol.», 1960, 14, № 4, 198—203 (англ.).—Описана техника и приведены результаты облучения земляники и филе свежей морской рыбы малыми дозами с целью продления сроков хранения. Применяли линейный ускоритель на 8 Мэв (в 1 сек. до 180 импульсов длительностью 10 мсек), приспособленный для работы в полупромышленном масштабе. Для предотвращения плесневения садовой земляники достаточно 300 крад, а для продления возможного срока хранения филе при 6° до 20 суток требуется 150—250 крад. Приведены расчеты стоимости обработки единицы продукции при работе в 1 и 3 смены. При обработке более равномерных по плотности и форме продуктов (прямоугольные куски филе) увеличивается коэф. полезного использования излучений. С. Светов

**5Н3. Влияние низких доз гамма-лучей на сохранность витаминов в пищевых продуктах.** Егiazаров Г. М. «Вопр. питания», 1960, 19, № 4, 54—58 (рез. англ.).—Исследовано влияние доз  $\gamma$ -лучей порядка 50 000—150 000 рентген на содержание витаминов А, В, В<sub>2</sub>, С, Е, РР и каротина в некоторых пищевых про-

дуктах. В свежих и консервированных овощах не отмечено резкого снижения содержания аскорбиновой к-ты под влиянием облучения, в картофеле и моркови оно несколько повышалось. Установлено разрушение тиамин в муке и пшени и его накопление в гречневой и перловой крупах. В свежем мясе обнаружено разрушение только тиамин при дозе 150 000 рентген. В говяжьей печени витамины А и В оказались весьма стойкими к облучению, витамин В<sub>2</sub> в ней накопился. Отмечена неодинаковая радиочувствительность витаминов в продуктах молочного происхождения: в натуральном молоке при облучении дозой 50 000 рентген обнаруживалась потеря витаминов А, С, Е и только содержание тиамин не изменялось даже при облучении дозой 150 000 рентген; в сухом молоке не отмечалось разрушения витаминов А, С и Е. В животных и растительных жирах отмечено весьма значительное разрушение токоферолов и каротина. Потеря витамина РР в муке, мясе, ветчине, печеночном паштейте, свежем карпе и соленой треске не обнаружено.

А. Прогорович

**5Н4. Возможность применения ионизирующих излучений для стерилизации пищевой желатины с физико-химической точки зрения.** Szyszko Edmund. Uwagi natury fizykochemicznej o możliwości zastosowania promieniowania jonizującego do wyławiania żelatyny przeznaczonej do celów spożywczych. «Roczn. Państw. zakł. hig.», 1960, 11, № 3, 227—240 (польск.; рез. русск., англ.).—Показана возможность получения стерильной желатины, сохраняющей физ.-хим. и вкусовые свойства, при помощи стерилизации ионизирующими излучениями с применением соответствующих доз и условий, а также в-в, уменьшающих вредное воздействие облучения. Из резюме автора

**5Н5. Сохранение качества пищевых продуктов при помощи комплексообразующих соединений.** Amoth H. L., Butt F. J. Maintaining food quality with chelating agents. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 88, № 2, 526—531 (англ.).—Рассмотрены вопросы, связанные с применением комплексообразующих в-в для стабилизации жирсодержащих продуктов, а также жиров и масел и для предотвращения снижения содержания аскорбиновой к-ты и других ценных компонентов. Библ. 21 назв. Г. Н.

**5Н6. Теплоемкость замороженных пищевых продуктов в зависимости от влажности и температуры.** Фикин А. Г. Специфичная теплотина на замораживании хранительных продуктов в зависимости от влагосодерж-



жанието и температурата. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 205—216 (болг.; рез. русск., франц.).—Общая зависимость между теплоемкостью, влажностью и т-рой замороженных пищевых продуктов выражена ф-лой:  $C_3 = 0,33 - \psi(0,546 / (1 + 0,31/\lg t) - 0,67)$  ккал/кг град, где  $C_3$  — теплоемкость,  $\psi$  — влажность продукта в кг/кг и  $t$  — т-ра в °C. Для продуктов, т-ра заморозки которых ниже  $-1^\circ$ , ф-ла имеет вид:  $C_3 = 0,33 - \psi(0,546[1 + 0,31/\lg(t - t_{кр.} + 1)] - 0,67)$  ккал/кг град. Вычислена теплоемкость замороженных пищевых продуктов разной влажности при различной температуре.

5Н7. Промышленные возможности обезвоживания. Hulse J. H. Dehydration: the commercial potentialities. «Food in Canada», 1960, 20, № 7, 28—29 (англ.).—Обзор современных достижений в области сушки пищевых продуктов без вредного влияния на их качество высокими т-р. Рассматриваются способы распылительной и контактной сушки жидких продуктов, сушка под вакуумом, сушка сублимацией и др.; освещены области применения и преимущества различных способов сушки.

5Н8. Техника улучшения качества быстрорастворимых продуктов. Morgan A. I., Jr., Ginnette L. F., Randall J. M., Graham R. P. Technique for improving instant. «Food Engng», 1959, 31, № 9, 86—87 (англ.).—Изложен процесс получения быстрорастворимых сухих продуктов (томатный порошок, сухое молоко, сухие плодовые соки) по способу WURDD. В горячий сгущенный продукт вводят вспенивающий агент, продукт охлаждают и взбивают с подачей газа. Образующуюся вспененную массу направляют в сушильную камеру, в которой сушка производится горячим воздухом. Получающийся в результате высушивания продукт с пористой структурой размалывают, просеивают, охлаждают и упаковывают.

5Н9. Взаимодействие отдельных видов вкусовых ощущений. Pangborn Rose Marie. Taste interrelationships. «Food Res.», 1960, 25, № 2, 245—256 (англ.).—Проведены опыты определения взаимного влияния на вкусовое ощущение р-ров сахара, лимонной к-ты, поваренной соли и кофеина при различных их конц-ях, а также влияния добавок этих в-в на вкус более сложных плодовых смесей и томатного сока. Найдено, что все р-ры при их смешении снижают интенсивность вкуса друг друга; наиболее сильно выражено влияние добавок лимонной к-ты, снижающих интенсивность сладкого вкуса р-ров сахара, и добавок сахара, снижающих кислый вкус р-ров лимонной к-ты. Добавление сахара или к-ты к натуральным абрикосовым или грушевым смесям (без сиропа) понижает чувствительность дегустаторов при дегустации этих продуктов. Добавление любого из испытывавшихся в-в к томатному соку снижает их органолептическую оценку, однако при определенном сочетании всех 4 в-в оценка превышает оценку контрольного образца.

5Н10. Решение некоторых вопросов пищевой промышленности с помощью аналитического («профильного») метода органолептической оценки вкусовых качеств продуктов. Melzard Douglas E. Attacking problems in the food industry by the flavor profile method. «Canad. Food Inds», 1960, 31, № 6, 40—43 (англ.).—Описана организация дегустации продуктов на основе анализа специально подготовленными дегустаторами сложного вкусового ощущения, получаемого при испытании продукта. При этом анализируется порядок появления и характер отдельных вкусовых и обонятельных ощущений, фиксируется их интенсивность и дается общая суммарная оценка интенсивности вкусовых ощущений. Приведены примеры применения метода при исследовании вкусовых качеств кексов и консервов.

5Н11. Косвенный полярографический метод определения нитратов в пищевых продуктах. Davidková

Eva, Davidková J. Nepřímé polarografické stanovení dusičnanů v potravinářském materiálu. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 7, 385—387 (чешск.; рез. русск., англ., нем.).—Описан метод, основанный на применении 3,4-диметилфенола.

5Н12. Быстрый метод определения борной кислоты, добавляемой в пищевые продукты в качестве консерванта. Costache Cornelia, Ioani Elena. Metodă rapidă pentru identificarea și dozarea acidului boric adăugat alimentelor ca agent de conservare. Ind. aliment. «Prod. anim.», 1960, 8, № 4, 112—114 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Разработан новый метод определения борной к-ты в молоке или мясных продуктах. 50 мл молока обрабатывают 20%-ным р-ром трихлоруксусной к-ты, выдерживают 10—15 мин. и отбрасывают образовавшийся осадок. 50 мл фильтрата (соответствующие 25 мл молока) нейтрализуют до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину 1 н. р-ром NaOH, добавляют 1 г маннита, 10 мл спирта, перемешивают до полного растворения маннита и титруют образовавшегося маннитоборную к-ту 0,1 н. р-ром NaOH до исчезновения розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. р-ра NaOH соответствует 0,0062 г  $H_3BO_3$ . Навеску мяса (фарша, мясной пасты, паштета) предварительно обрабатывают 30 мин. разб. HCl, отбрасывают осадок, фильтрат обрабатывают 20%-ным р-ром трихлоруксусной к-ты и далее анализ производят, как указано выше. Метод отличается точностью и быстротой выполнения.

5Н13. Определение остаточного количества гексахлорциклоксана в пищевых продуктах. Wood R. The determination of hexachlorocyclohexane residues in foodstuffs. «Analyst», 1960, 85, № 1006, 21—24 (англ.).—Остаточное кол-во гексахлорциклоксана (I) в пищевых продуктах рекомендуют определять методом Hancock W и Laws E. Q. (РЖХим, 1956, № 16, 51492) в следующей модификации: гексановую вытяжку пробы пищевого продукта обрабатывают смесью конц. и дымящей  $H_2SO_4$  и после расслоения гексановой слой декантируют через колонку (целит- $H_2SO_4$ ). Элюат упаривают, к остатку добавляют 2 г малоново-й к-ты и 10 мл лед.  $CH_3COOH$  и нагревают с вертикальным ходом в течение 45 мин. После охлаждения снова добавляют 2 г малоново-й к-ты и 1 г Zn-пыли (смытая 2 мл лед.  $CH_3COOH$ ). Собирают аппарат для дехлорирования, состоящий из реакционной колбочки, конденсатора и барботера. Погружают барботер в нитрующую смесь в 1,5 часа нагревают колбочку так, чтобы через барботер проходили пузырьки реакционной смеси. В делительной воронке с помощью  $CH_2Cl_2$  экстрагируют полученные нитропроизводные, промывают вытяжку 2%-ным р-ром NaOH, высушивают ее  $Na_2SO_4$ , р-ритель отгоняют (до 5 мл) на водяной бане, остаток р-рителя удаляют током сухого воздуха при  $\sim 20^\circ$ . Сухой остаток растворяют в 20 мл  $CH_3COCH_3$ , добавляют 1 мл 50%-ного р-ра KOH и измеряют оптич. плотность полученного соединения при 570 мμ в кювете шириной 1 см. Результаты анализа сравнивают со значениями оптич. плотности стандартных р-ров х. ч. I в лед.  $CH_3COOH$ . Приведены данные определения I, добавленного в известные кол-вах, в смородине, моркови, капусте, томатах, пшенице, молоке, сливочном масле и растительных маслах.

5Н14. Микробиологический контроль при производстве консервов. Стоянов А. Т. Микробиологический контроль при производстве на консервы. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 8, 30—32, 55—56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—О роли микробиол. контроля для обеспечения санитарно-гигиенич. и технологич. норм, обеспечивающих произ-во консервов высокого качества.

5Н15. Содержание витамина А в некоторых пищевых продуктах и готовых блюдах. Петков Пенко. Съдържание на витамин А в някои хранителни про-

дукти и № 6, 33-лязи мекантисни действия с помощью основ снения от Приведена А о наиболее желтке,

5Н16. южной ч Tom o p tion of s № 2, 214-ления с ных про

5Н17. санитарн mink C ne in lev 67—72, I

5Н18. предите: Töbö k kártevők rovtalál- «Elelm.

нем., а ные вре рующего ности п инсекци ния. Би

5Н19. вой про stechnik № 8-9, I

5Н20. málle n lás az é 226—232

5Н21. бланши Opăritoa «Ind. al (рум.; прежде менени хранения исключ

5Н22. предпри şov N. stria со № 6, 16 Рассмот другую имущес от треб ципа р тоды р

5Н23. лов в Пневмо ност. «О преи др.) пи

36 ХИМИ

дукты и готови ястия. «Фармация (Бълг.)», 1959, 9, № 6, 33—35 (болг.).—Содержание витамина А определяли методом Карр — Прайса измерением при 610 мμ интенсивности синей окраски, полученной при взаимодействии витамина А и SbCl<sub>5</sub>. Определения проводили с помощью калибровочной кривой, построенной на основе собственных измерений и показывающей отклонения от кривой Дульча при более высоких конц-ях. Приведены методика извлечения и определения витамина А и результаты определения, свидетельствующие о наиболее высоком содержании витамина А в яичном желтке, пшпinate, зеленом луке и красных томатах.

Г. Джиладарова

5Н16. Состав некоторых пищевых продуктов южной части тихоокеанского побережья. Peters F. E., Tomono Monette, Wills Pamela A. Composition of some South Pacific foods. «Food Res.», 1960, 25, № 2, 211—228 (англ.).—Приведены результаты определения содержания аминокислот и витаминов в различных продуктах.

Г. Н.

5Н17. Административный надзор за соблюдением санитарных правил на пищевых предприятиях. Wilms G. F. Overheidstoezicht ten aanzien van de hygiëne in levensmiddelenbedrijven. «Conserva», 1960, 9, № 3, 67—72. Discuss., 72 (гол.).

5Н18. Народнохозяйственное значение борьбы с вредителями на продовольственных складах и новые возможности дезинсекции: ионизирующее облучение. Török Gábor, Farkas József. A raktári rovarkártevők elleni védekezés népgazdasági jelentősége és a rovtalanítás új lehetősége: az ionizáló besugárzás. «Élelm. ipar», 1960, 14, № 7, 199—206 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Рассмотрены: наиболее распространенные вредители в пищевой пром-сти, влияние ионизирующего облучения на насекомых-вредителей, возможность применения ионизирующего облучения для дезинсекции в пищевой пром-сти с экономич. точки зрения. Библ. 43 назв.

А. П.

5Н19. Современная холодильная техника в пищевой промышленности. Vladimir Ybl. Korszerű hűtőtechnikák az élelmiszeriparban. «Élelm. ipar», 1960, 14, № 8-9, 279—285. Hozzászólások, 285—287 (венг.).

5Н20. Механизация и автоматизация пищевой промышленности. Surány Pál. Gépesítés és automatizálás az élelmiszeriparban. «Élelm. ipar», 1960, 14, № 8-9, 226—232. Hozzászólások, 232—233 (венг.).

5Н21. Установка непрерывного действия для бланширования на консервных заводах. Săragă E. Opăritoarele de tip continuu în fabricile de conserve. «Ind. aliment. Prod. veget.», 1960, 11, № 5, 135—136 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Для предупреждения развития микроорганизмов предложены изменения конструкции установок, обеспечивающие сохранение на свободной внутренней их площади т-ры, исключающей развитие термофильных микроорганизмов.

М. Мяздрикова

5Н22. Применение ленточных транспортеров на предприятиях консервной промышленности. Cernășov N. Cu privire la transporturile pe bandă în industria conservelor. «Ind. aliment. Prod. veget.», 1960, 11, № 6, 163—169 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.).—Рассмотрены системы переброски с одной ленты на другую, применяемые на консервных з-дах РНР и преимущества и недостатки каждого типа в зависимости от требований технологии. Дан теоретич. анализ принципа работы перебрасывающих систем, уточнены методы расчетов для каждого вида транспортеров.

В. Гурин

5Н23. Пневматическое транспортирование материалов в пищевой промышленности. Ирипков С. Пневматичният транспорт в хранителната промишленост. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 8, 34—35 (болг.).—О преимуществах (экономичность, гигиеничность и др.) пневматич. транспортирования материалов по

сравнению с другими применяемыми в пищевой пром-сти видами транспортирования сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов.

Г. Джиладарова

5Н24. Электрический аппарат для автоматического подсчета количества банок в консервной промышленности. Guțulescu I. A. Aparat electric pentru numărarea automată a recipientelor în industria de conserve alimentare. «Ind. aliment. Prod. veget.», 1960, 11, № 3, 87—91 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Установка состоит из ряда контактов, расположенных на пути перемещения банок, и из счетчика, который получает импульсы через выпрямитель от источника тока в 120 в.

М. Мяздрикова

5Н25. Обеспечение оптимальных условий обслуживания производственного оборудования. Scott L. B. Machines the workers' angle. «Food Manufacture», 1960, 35, № 8, 330—332 (англ.).—Отмечены недостатки оборудования предприятий пищевой пром-сти (главным образом консервных), создающие ненормальные условия работы на нем.

С. С.

5Н26. Вопросы проектирования и строительства пищевых предприятий, отвечающих требованиям санитарии. Holtzer J. P. A. Functionele aspecten ten aanzien van de hygiënisch verantwoorde bouw en inrichting van levensmiddelenbedrijven. «Conserva», 1960, 9, № 3, 61—67 (гол.).

5Н27. Определение влажности зерна. I. Зависимость от типа зерна и метода сушки. Oxley T. A., Pixon S. W., Howe R. W. Determination of moisture content in cereals. I.—Interaction of type of cereal and oven method. «J. Sci. Food and Agric.», 1960, 11, № 1, 18—25 (англ.).—Определялась влажность различных сортов пшеницы, овса, ячменя, желтой кремнистой и зубовидной кукурузы, размоленного риса из зерна (3) — (клеистеризованного воздействием тепла в оболочках) и натурального, необработанного, — с низкой, средней и высокой влажностью 3. Сушка производилась в сушильных шкафах с принудительным вентилированием воздуха при т-ре 113—120° в течение 4 час., естественным движением воздуха при 105°—16 час. и 120°—4 часа и в полуавтоматич. шкафу Брабендера при 130°—1,5 часа, с использованием бюксов, за исключением шкафа Брабендера, диам. 4,9 см и глубиной 1,2 см, наполняемых размоленным 3 в кол-ве 0,2—0,3 г/см<sup>2</sup>. Исследованиями установлена разница в содержании влаги в образцах 3 при определении различными методами. Величина разницы между отдельными методами зависела от типа 3. В твердых, стекловидных материалах — твердых пшеницах с большим содержанием белка, кремнистой кукурузе, вареном рисе различия были меньше, чем у 3 мягких пшениц, зубовидной кукурузы необработанного риса, овса, ячменя. Высказывается мнение, что при определении влажности различных типов 3 неправильно использовать единые стандартные методы, которые пригодны лишь для определенного сорта 3. Приводятся таблицы и графики эксперим. данных.

В. Базарнова

5Н28. Улучшение замочки, отлежки зерна и изменение методики помола небольших образцов пшеницы. Sibbitt L. D., Claxson D. H., Harris R. H. Improved tempering and modified milling techniques for small samples of wheat. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 3, 398—404 (англ.).—Описаны методика и технологич. схема лабор. помолов образцов зерна весом 100—150 г, производительностью до 80 помолов в день. 12 спец. сосудов с зерном и необходимым кол-вом дистил. воды встряхиваются при вращении 24 об/мин. в течение 15 мин. на спец. приборе. Зерно отламывается в течение суток и размалывается по схеме 4 драных и 2 размольных систем с просеиванием после 2-го дранья, 4-го дранья, 2 размольных систем. На помол требуется ~5 мин. Выход муки ~50%. Для определения качества муки снимают микрограммы, которые сливают с данными, типичными для муки в пределах

от «очень сильной» до «наиболее слабой». Проводят также выпечки с добавкой в муку 5% сахара, солода, фосфата кальция и бромата калия. Приведены 2 табл. 1 рис. Библи. 5 назв. Г. Егоров

5Н29. Влияние условий хранения продуктов на зараженность их зерновыми вредителями. I. Летальные температуры для яиц насекомых — вредителей зерна при хранении. II. Влияние упаковочных материалов на проникновение через них насекомых. III. Влияние влажности продуктов на размножение насекомых. Watanabe Yosiko, Sakurai Yosito. «Эй то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutr.», 1960, 12, № 6, 404—406; 407—410; 411—412 (японск.; рез. англ.).— I. Показано, что при нагревании до ~50° яйца *Tribolium castaneum* (T. c.) полностью погибают в течение 30 мин. Насекомые и их яйца уничтожаются также при низких (минусовых) т-рах. В связи с этим появление в некоторых случаях насекомых в хранящихся продуктах, подвергшихся тепловой обработке (напр., в печенье), не может быть объяснено наличием их яиц в сырье; заражение продуктов происходит извне.

II. При опытах с 3 видами насекомых (T. c., *Rhizopertha dominica* (R. d.) и *Calenda sasaki* (C. s.)) на проникновение их через различного рода упаковочные материалы установлено, что: 1) при упаковке в однородные материалы лучшие результаты достигаются при применении более толстых материалов; 2) среди различных упаковочных материалов наиболее прочными оказались пленки из полиэфира, винилиденхлорида и полиэтилена; 3) большинство испытывавшихся материалов сильно повреждались насекомыми R. d., ряд синтетич. смол разрушался насекомыми T. c., бумажные материалы могут быть разрушены насекомыми C. s.

III. Размножение насекомых, как показали опыты с видом T. c., может быть частично задержано в продуктах с влажностью < 13% и в значительной степени подавлено при влажности < 7% сравнительно с размножением их при влажности продуктов > 14%. В случае появления личинок насекомых, их развитие может происходить и в продуктах с пониженной влажностью, причем влажность продуктов при этом несколько повышается. С. Светов

5Н30. Измерение влажности товарного зерна. Zeleny Lawrence. Moisture measurement in the grain industry. «Cereal Sci. Today», 1960, 5, № 5, 130—134, 136 (англ.).— Обзор методов определения влажности зерна и их применения в США, начиная от стандартных методов сушки и кончая применяемыми в последнее время косвенными — по измерению электропроводности и емкостному сопротивлению зерна. Описывается программа работ по повышению точности определений. Библи. 24 назв. В. Базарнова

5Н31. Значение и определение стекловидности пшеницы. Anders E. Bedeutung und Bestimmung der Glasigkeit von Weizen. «Mühle», 1960, 97, № 33, 425—426 (нем.).— Изложены значение и недостатки метода определения стекловидности зерна пшеницы и ржи с помощью фариноскопа. Описан новый метод: освещаемое снизу стекло покрывается непрозрачной пластинкой с двумя вырезами, соответствующими размерам крупного и мелкого зерна. Сто зерен поочередно укладывают в вырез и просматривают в проходящем свете. Стекловидные зерна просвечивают, а мучнистые не просвечивают полностью. Частично мучнистые зерна и зародыши дают темные пятна. Приведен также метод оценки стекловидности просвечиванием тонкого слоя крупки или дунстов для оценки их чистоты. Приведены 1 табл. 5 рис. Г. Егоров

5Н32. Определение содержания сахара по рефрактометру в питательной муке для детей. Алякрипска Н. А., Суворов С. И. Определяние содержания сахара по рефрактометру в детского хранительно

брашно. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 2, 35 (болг.).— См. РЖХим, 1959, № 14, 51459

5Н33. Влияние ферментативных и физических изменений при хранении риса на его кулинарные свойства. Desikachar H. S. R., Subrahmanyam V. The relative effects of enzymatic and physical changes during storage on the culinary properties of rice. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 1, 1—8 (англ.).— В работе использованы 3 образца необрушенного свежесобранного риса, а также хранившегося в течение года. Определялась набухаемость, степень инактивации ферментов при варке и под влиянием солей ртути, растворимость крахмала в хлорной к-те. Установлено, что варка риса разрушает  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилазу в течение 5 мин. Ингибирование амилазы солями ртути не улучшает кулинарных качеств свежесобранного риса. Варка хранившегося риса в р-ре амилазы не влияет на его кулинарные свойства. В воде, суспензиях частицы муки из свежесобранного риса оседают значительно медленнее по сравнению с суспензией, приготовленной из аналогичных условий из хранившегося риса. Амилаза не играет значительной роли при определении кулинарных качеств риса. Предполагают, что улучшение кулинарных свойств риса в процессе хранения обусловлено упрочнением его структуры. Библи. 11 назв. Р. Токарева

5Н34. Новые машины и оборудование для зерноперерабатывающей и мукомольной промышленности. Synek Karel. Nové stroje a zařízení mlýnů a obilních sil — výhledové zaměření oboru. «Průmysl potravin.», 1960, 11, № 10, 542—546 (чешск.)

5Н35. Поточность, механизация и автоматизация мукомольного производства. Гърков Никола. Поточност, механизация и автоматизация в мелничното производство. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 8, 20—22, 53, 56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).— Дан обзор современного состояния мукомольного производства в Болгарии по сравнению с рядом других стран и намечены пути ускорения механизации указанного производства в Болгарии. Г. Джилавдарова

5Н36. Кондиционирование паром как средство увеличения выхода и улучшения качества муки. Altroge L. Le conditionnement a vapeur, comme moyen d'augmenter le rendement et la qualité des farines. «Bull. Ecole franç. meunerie», 1959, № 174, 307—313 (франц.).— Описывается способ обработки зерна паром в шнеке, установленном перед кондиционером, улучшающий цвет и хлебопекарное качество муки. Исключается необходимость увлажнения и отлежки зерна в бункерах. Приводятся условия кондиционирования стекловидных и мягких пшениц, сухого и влажного зерна, таблицы, показывающие влияние кондиционирования на увеличение выхода муки, улучшение хлебопекарного достоинства и понижение содержания бактерий и плесеней на поверхности зерна. В. Базарнова

5Н37. Значение разрезания зерна для мукомольной промышленности и сельского хозяйства. Székelyhidy A. The importance of grain-slicing in the milling industry and agriculture. «Period. polytechn. Chem. Engng», 1959, 3, № 3, 229—234 (англ.).— Описывается новая технология помола пшеницы с использованием машины Rajkai для разрезания зерна. Поступающее из питателя зерно попадает на ролик-сорбник и распределяется в спец. выемках на ролик и кожухе параллельно продольной оси таким образом, что проходящие через прорезы в выемках вращающиеся дисковые ножи разрезают его на три или более части, отделяя среднюю часть, составляющую 85% общего веса, и конусные концы, составляющие 15%. Средняя часть поступает на помол для выработки муки, концевые размалываются отдельно на муку низкого качества или используются для других целей. Применение машины для резки зерна уменьшает кол-во потребного

оборудов  
снижает  
зерна  
возмо  
посев  
жайно  
снижал  
пало у  
водятся  
способ  
данных

5Н38.  
заций  
Huml  
ser. D  
vin», 1  
5Н39.  
бопече  
search.  
46, 48,  
теории  
товлен  
ция пр  
и конд  
исследо  
мышле

5Н40.  
Народи  
кондит  
5Н41.  
нение  
milk a  
34, №  
данные  
ка (М)  
ное М  
75°. Со  
увелич  
вится  
ности  
ность л  
тич. ф  
тельно  
коменд  
низко  
(опара  
против  
полнит  
мое ко  
6%, в  
10 до

5Н42.  
ka I  
ned w  
Chem.  
ния по  
вался  
силки  
делен  
адсорб  
ны об  
оцени  
бендер  
бранно

5Н43.  
lly, c  
rolls  
gests,  
ствие  
селей  
носили  
мочки  
печки  
(1 час



оборудования при помеле и повышает выход муки, снижает ее зольность. Сохранение в концевой части зерна неповрежденного зародыша обеспечивает возможность использования концевой части в качестве посевного материала. Опыт посева показал, что урожайность по сравнению с посевами целого зерна не снижалась, увеличивалась стойкость соломы, что улучшало условия механизированного сбора урожая. Приводятся фотографии и схема машины, иллюстрации способов фотки зерна, таблицы и графики эксперим. данных. В. Базарнова

5Н38. Современное положение в области механизации хлебопекарного производства. Bitnar Adolf, Huml Josef, Dobrovodsky Jan, Reiser Josef. Dnešní stav mechanizace pečárny. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 10, 535—541 (чешск.)

5Н39. Новые направления в исследованиях по хлебопечению. Elton G. A. H. New trends in baking research. «Biscuit Maker and Plant Baker», 1960, 11, № 1, 46, 48, 50, 52 (англ.).—Изложение лекции по вопросам теории физ.-хим. процессов, протекающих при приготовлении хлеба и мучных кондитерских изделий. Лекция прочитана на интернациональной хлебопекарной и кондитерской выставке, организованной Британской исследовательской ассоциацией хлебопекарной промышленности. В. Базарнова

5Н40. Хлебопекарная промышленность Венгерской Народной Республики. Бела Вокань. «Хлебопек. и кондитерск. пром-сть», 1960, 10, 42—43

5Н41. Обезжиренное сухое молоко и его применение в хлебопечении. Fairbanks B. W. Nonfat dry milk and its use in the bakery. «Baker's Digest», 1960, 34, № 2, 52—53, 56—57 (англ.).—Приведены статистич. данные произ-ва в США сухого обезжиренного молока (М), способы его сушки, хим. состав. Хлебопекарное М до сушки прогревают 20—30 мин. при  $t$ -ре 85—75°. Содержание в тесте М в кол-ве 6% не вызывает увеличения продолжительности замеса; оно становится менее чувствительным к излишней длительности замеса, более «сильным», уменьшается кислотность при брожении и активность амил- и протеолитич. ферментов, несколько увеличивается продолжительность брожения, улучшается разделка теста. Рекомендуют добавлять М в опару, если мука слабая, низколейковинная, с высокой диастатич. активностью (опара быстро обрабатывается или быстро опадает), в противном случае М добавляют в тесто. При этом дополнительно дают 1 л воды на 1 кг М. Рекомендуемое кол-во М: в белый хлеб и хлебобулочные изделия 6%, в сдобное тесто 12%, в различные виды кексов от 10 до 16%. Приведены 2 табл. Библ. 11 назв. Г. Егоров

5Н42. Сравнение различных фаринографов. Hlynka I. Intercomparison of farinograph absorption obtained with different instruments and bowls. «Cereal Chem.», 1960, 37, № 1, 67—70 (англ.).—Метод сравнения показаний различных фаринографов демонстрировался двумя приборами, имеющими каждый три миски разной емкости. На одной и той же муке определены линейные ур-ния регрессии для зависимости адсорбции (водопоглощения) от «текучести» (величины обратной константы) теста. По этим данным оценивалось водопоглощение муки при 500 ед. Брабдера или константы теста, соответствующая избранному водопоглощению. Резюме автора

5Н43. Изучение плесневения хлебобулочных изделий. Vaupel E. A. Mold studies on Brown's serve rolls and other lightly baked products. «Baker's Digest», 1960, 34, № 1, 60—61 (англ.).—Исследовано действие Са-пропионата (I) в качестве ингибитора плесени (II). I добавляли в муку (0,25%), а также наносили на поверхность теста перед посадкой в формочки в виде эмульсии, р-ра или порошка. После выпечки при 176,5° в течение 15 мин. и охлаждения (1 час) булочки опрыскивали из пульверизатора во-

дой, содержащей споры II, затем упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили при 29,4—32,2° во влажной атмосфере. Установлено, что I предупреждает появления II, наиболее сильно в виде 2% порошка в смеси с кукурузной или рисовой мукой (до 11 суток). При введении I в масло, которым смазывают поверхность теста, размягчается корочка, что облегчает заражение II, поэтому рекомендуется проводить выпечку с получением сухой поверхности хлеба. Приведены 5 таблиц. Г. Егоров

5Н44. Формы из алюминиевой фольги. Leo Thomas W. The aluminum foil container—its progress and future. «Baker's Digest», 1960, 34, № 3, 62, 64—66 (англ.).—В послевоенное время в США получили широкое распространение формы для выпечки и отпуски в них изделий из теста, изготавливаемые из алюминиевых листов толщиной 0,05—0,15 мм; в настоящее время изготавливают свыше 700 типов таких форм различных размеров, вместимостью от 15 мл до 3 л. В статье рассмотрены различные конструкции форм, приведены их фотоснимки, изложены преимущества их применения в произ-ве и удобства для потребителей продуктов, изготовленных в них. Приведены 7 рис. С. Светов

5Н45. Исследование процесса брожения с помощью ферментометра. Gasztonyi Kalman. Untersuchung des Gärprozesses mit dem Fermentometer. «Bäcker und Konditor», 1960, 14, № 5, 140—141 (нем.).—Исследовательским ин-том хлебопекарной и макаронной пром-сти разработан прибор-ферментометр, позволяющий можно определять кол-во углекислого газа, выделяющегося при брожении, и увеличение объема теста за этот период. Прибор используется также для определения подъемной силы дрожжей и заквасок, для установления газодерживающей способности теста и испытания хим. разрыхлителей теста, выделяющих углекислый газ, и для изучения динамики выделения CO<sub>2</sub> микроорганизмами при их селекции. Этот прибор используется в ин-те безотказно свыше года. Н. Смолина

5Н46. Сравнение питательной ценности ржи и пшеницы. Thomas B. Kritische Betrachtung über Roggen und Weizen in ihren Wert als Brotnahrung. «Vitalstoffe», 1960, 5, № 17, 30—32 (нем.).—Приведены данные по общему кол-ву хлеба, потребляемого в Германии за время 1800—1950 гг. и отдельно по ржаному хлебу за время 1816—1954 гг. Общее кол-во хлеба, приходящегося на душу населения, снизилось за указанный период времени примерно в 3,5 раза, а ржаного — в 7 раз. Хим. состав ржи и пшеницы, содержание в них незаменимых аминокислот, микроэлементов и витаминов показывает, что нет оснований для резкого сокращения потребления ржаного хлеба. Во ржи содержится больше, чем в пшенице, лизина и валина (примерно на 33%), треонина (на 50%). По содержанию микроэлементов и витаминов эти два вида злаков дополняют друг друга. Суммируя результаты, характеризующие питательную ценность хлеба из ржаной и пшеничной муки, автор приходит к выводу, что ржаной хлеб может занимать в питании человека такое же место, как и пшеничный. Н. Смолина

5Н47. Проблемы, связанные с вредителями на хлебозаводах. Jeffkins Frank. Pest problems in plant bakeries. «Biscuit Maker and Plant Baker», 1960, 11, № 8, 639—643 (англ.).—В общей форме изложены сведения о насекомых и грызунах-вредителях, а также некоторые английские законоположения о борьбе с ними. Г. Егоров

5Н48. Применение сухих яиц при производстве печений. Pinney Cecil F. Egg solids in cookie production. «Biscuit and Cracker Baker», 1960, 49, № 7, 42—43 (англ.).—Описан способ сушки белка и желтка. До сушки регулируют pH белка пищевой к-той и удаляют редуцирующие сахара ферментативными метода-

ми. Для улучшения растворимости и для повышения стойкости яиц при хранении их сушат с добавлением небольшого кол-ва соли и сухой модифицированной кукурузной патоки. Применение яичных продуктов, приготовленных указанным способом, улучшает формирование теста, способствует сохранению правильной формы изделий, удалению влаги при выпечке и улучшению их окраски. Приводится таблица т-р и сроков хранения сухих цельных яиц желтков, цельных яиц, сухих яиц с кукурузной патокой. Сроки хранения составляют при 24° 2—9 месяцев, при 8° 12—18 месяцев.

В. Данилевская

5Н49. Тонкие имбирные вафли. Reagle Frank H. Thin ginger wafers, «Biscuit and Cracker Baker», 1960, 49, № 8, 46, 48 (англ.).—Приведена технология изготовления вафель по рецептуре (вес. ч.): муки 200, масла 15, шортенинга 40, мелассы 155, сахара 35, патоки 5, соли 4, соды 4, имбиря 1,5, лимонного масла 0,5, воды 10.

Г. Новоселова

5Н50. Новая отрасль знания — «вкусология». Japovsky Harold L. The new science of «flavology», «Baking Ind.», 1960, 114, № 1436, 31—32 (англ.).—Обзорная статья. Перечислены применяемые при производстве мучных изделий вкусовые в-ва и продукты.

Е. Журавлева

5Н51. Влияние качества бобов какао на шоколадные продукты. Mitchell Donald G. Impact of cocoa bean quality on chocolate products. «Manufact. Confectioner», 1960, 40, № 5, 23—26 (англ.).—Рассмотрено влияние качества заготавливаемых бобов какао на качество шоколадных изделий. Даны практические указания.

Е. Журавлева

5Н52. Заседание экспертов по вязкости. Международное объединение по какао и шоколаду. Kleinfert J. Arbeitstagung der Viskositätsexperten des Office International du Cacao et du Chocolat. «Gordian», 1959, 59, № 1417, 16—18 (нем.).—Краткий отчет. Рассмотрены вопросы о вычислении вязкости при определении по методу Кассона, обсуждены предложения по номенклатуре.

Е. Журавлева

5Н53. Автоматы в кондитерской промышленности. Williams C. Trevor. Automation in the confectionery industry. «Confect. Manufact.», 1960, 5, № 12, 481—482, 485 (англ.).—Описаны автоматы, применяемые для автоматич. подачи и дозирования жидкого и сухого сырья в непрерывнодействующие месильные машины в шоколадном произ-ве и при непрерывном произ-ве тоффи.

Е. Журавлева

5Н54. Энциклопедия производства конфет и мороженого. Leon Simon I. An encyclopedia of candy and icecream making. «Confect Manufact.», 1960, 65, № 8, 293—294, 297 (англ.).—Приведены некоторые рецепты конфет с описанием способов изготовления их в условиях кустарного производства.

В. Реутов

5Н55. Изготовление и хранение помады. Packman W. The production and storage of fondant. «Confect. Product.», 1960, 26, № 3, 231—232, 255 (англ.).—Описаны известные методы изготовления и хранения помадной массы и помадных корпусов.

В. Реутов

5Н56. Основы производства фуджей. Lees R. The principles of producing fudge, «Confect. Product.», 1960, 26, № 9, 818—820 (англ.).—Патоку, обычно осаждающую, вводят в рецептуру фуджей (Ф)  $1/5$ — $1/4$  от общего кол-ва тростникового или свекловичного сахара (С). Для лучшей сохранности качества Ф может быть применена высокосахаренная патока. Часть белого С может быть заменена коричневым, при этом скорость роста кристаллов уменьшается, но улучшается вкус. Молоко рекомендуют применять ступенное. Жира (т-ра плавления 32,2—33,3°) добавляют ~10%. При добавлении жира >6% необходимо вводить эмульгатор (лецитин или глицерилстеарат). Смесь упаривают до т-ры кипения 115,5—118,3°. Влажность Ф ~12%.

После охлаждения до 93,3° добавляют вкусовые в-ва и для образования центров кристаллизации помаду. При естественном образовании центров кристаллизации Ф имеет крупнокристаллич. грубую консистенцию. Ф до резки и упаковки выдерживают 24 часа. Для удерживания при долгом хранении влажности в Ф рекомендуют добавлять 5% сорбита (вместо того же кол-ва глюкозы) или 1% глицерина.

Е. Журавлева

5Н57. Кармелизация инъекций пара. Allured Stanley E. Caramelization by steam injection. «Manufact. Confectioner», 1959, 39, № 11, 15—16 (англ.).—Описан способ клейстеризации крахмала при изготовлении, напр. «жевательных» конфет, и различной степени кармелизации сахаристых в-в при производстве кондитерских изделий путем кратковременного (2—4 мин.) вздувания горячего (132—149°) пара в подогретую однородную рецептурную смесь. Если обработка паром (2,7—4,1 ат) происходит в открытом котле, то влажность массы повышается, а под разрежением 69—74 см рт. ст.—уменьшается. Рекомендуют широко испытать способ в кондитерской промышленности.

В. Реутов

5Н58. Производство дражированного миндала и процессе дражирования. Packman W. Sugared almonds and hard panning. «Confect. Product.», 1960, 26, № 8, 749, 758 (англ.).—Описан способ дражировки миндала с применением р-ра гуммиарабика (33—36° Вё). Соотношение кол-в твердой оболочки и корпуса 3:1. Даны указания по дражированию и глянцеванию различных корпусов.

В. Данилевская

5Н59. О некоторых особенностях производства желе-вых изделий. Даскалов Панайот. Върху някои особености на желеобразуващите производства. «Хранит. пром-ст.», 1960, 9, № 4, 9—11, 71, 72 (болг.; русск., франц., англ., нем.).—Изучено влияние продолжительности варки, т-ры розлива, содержания сухого в-ва и pH на образование пектинового студня при произ-ве мармелада, джема и желе. При варке течение <20 мин. полностью сохраняется желеобразующая способность пектина. Однако при установлении времени варки необходимо учитывать время разваривания свежих плодов и пульпы с тем, чтобы гарантировать сохранение качества содержащегося в них пектина. Необходимо также строго соблюдать т-ру розлива в зависимости от величины тары и определять содержание сухого в-ва и pH каждой варки, чтобы добавлением виннокислой к-ты довести pH следующей варки до нужного значения.

Г. Джиладварова

5Н60. Производство конфет на пектиновой основе. Lees R. The principles of producing pectin Jellies. «Confect. Product.», 1960, 26, № 7, 637—638, 640 (англ.).—Рассмотрены различия между низко- и высокометоксильнованным пектином (П) и особенности механизма студнеобразования того и другого. В процессе студнеобразования П сахар играет роль осаждающего агента. Прочность студней П находится в прямой зависимости от конц-ии П. В кондитерской пром-сти применяют преимущественно сухой порошкообразный П. Даны основные указания в отношении процессов произ-ва желе-вых конфет на П (растворения П, варки желе-вой массы, подкисления, регулирования инверсии сахарозы, использования отходов). Нормальное содержание сухих в-в в готовых изделиях 78—79%. Отмечено отрицательное действие добавления сорбита в конфеты на П. Приведен подробный перечень дефектов качества конфет на П, причин этих дефектов и мер для их устранения. Низкометоксильнованный П образует студень при гораздо более широком диапазоне pH и требует значительно меньшего кол-ва сахара, чем высокометоксильнованный П, эффективный при pH 3,0—3,5 (оптимум pH 3,3).

Л. Сосновский

5Н61. Турецкие лакомства. Lees R. Production of Turkish Delight. «Confect. Product.», 1960, 26, № 2, 130, 132—133 (англ.).—Основные сведения о способах

изготовления сладких изделий на крахмальной основе типа рахат-лукум. Рекомендуется клейстеризацию макового крахмала производить при pH 5—6. Сахарный сироп составляют из 65% сахара и 35% патоки. Вместо патоки применяют инвертный сахар или мед. Для придания особой нежности изделиям часть сахара (10%) заменяют безводн. глюкозой. Розовые сорта ароматизируют розовой эссенцией, а неокрашенные — лимонным маслом. Сухих в-в в готовых конфетах 78—80%. Приведены примерная рецептура и метод изготовления.

В. Реутов

5Н62. Пенсильванская производственная конференция. Leighton Alfred E. Pennsylvania Production Conference. «Confect. Product», 1960, 26, № 8, 711—713. 726 (англ.).—Кратко изложено содержание докладов о структуре жиров, о качестве бобов какао и молочных продуктах, применяемых в кондитерском производстве.

В. Данилевская

5Н63. Свойства различных молочных продуктов и их применение при производстве кондитерских изделий. Webb Byron H. The properties of various milk products and their use in different types of candy. «Manufact. Confectioner», 1960, 40, № 5, 27—28, 30, 32 (англ.).—Рассмотрено влияние составных частей молока (белок, жир, сахар и минер. соли) на структуру и вкус кондитерских изделий и стойкость их при хранении. Приведен состав молочных продуктов, применяемых в кондитерском производстве.

В. Данилевская

5Н64. Упаковочные пленки из полиэтилена, поддающиеся термосвариванию. Kowal Richard F., Phelps C. What the confectioner should know about heat-sealing polyethylene packaging Films «Manufact. Confectioner», 1960, 40, № 6, 47, 49—50 (англ.).—Удовлетворительное сваривание (С) полиэтиленовых пленок (П) достигается в достаточно широком диапазоне длительности зажимания, т-ры С и давления. При применении высокой т-ры С требуется короткое время и низкое давление. При увеличении давления на зажимающих приспособлениях необходимо уменьшить длительность или т-ру или то и другое. На режим С влияют свойства смолы, применяемой при изготовлении П. При более высокой плотности смолы при одном и том же ее показателе плавкости (ПП) требуется более высокая миним. т-ра. С. При плотности 0,916 г/см<sup>3</sup> С достигается при т-ре на 16,7—27,8° ниже, чем требуется для С П с плотностью 0,924. П с более низкой плотностью имеют широкие диапазоны т-ры и длительности С. ПП применяемых П колеблется от 1 до 8. П с более высоким ПП свариваются несколько быстрее, чем с низким ПП, и имеют узкий диапазон. Разница заметнее для тонкой пленки, чем для толстой. На требуемое время зажимания влияет толщина П. Время зажимания увеличивается на 50% на каждые 0,025 мм дополнительной толщины при применении П толщиной от 0,025 мм до 0,127 мм. Нормально в кондитерском произ-ве применяются П толщиной от 0,025 мм до 0,038 мм. Пламенная обработка П перед печатью увеличивает миним. потребную т-ру С, электронная обработка не влияет на нее.

Е. Журавлева

5Н65. К вопросу изучения различных, мало известных цитрусовых плодов. Benk E. Zur Kenntnis verschiedener, wenig bekannter Citrusfrüchte. «Reichstoffe und Aromen», 1960, 10, № 8, 280—281 (нем.).—Описаны плоды редких цитрусовых: очень мелкие апельсины (из Японии) весом ~25 г; мелкие мандарины весом ~30 г (*Citrus aurantium* subsp. *amara* var. *pumila*), очень тяжелые плоды (400—500 г) гибридов грейпфрута и лимона; грейпфрут весом 1,2 кг и др.

М. Мяздрикова

5Н66. Применение этилена для искусственного дозревания плодов и овощей. Köllő Andrásné, Bajnok István. Mesterséges érlelési kisérték etilén.

«Elélmiszervizsg. közl.», 1960, 6, № 4-5, 101—109 (венг.; русск., нем., англ., франц.).—Проведены опыты по искусств. дозреванию плодов и овощей с помощью C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (I). Установлено, что скорость созревания зависит от вида, размеров и степени зрелости плодов. Плоды разной зрелости после обработки I несколько отличаются друг от друга по физ. и хим. свойствам. Обработку I достаточно проводить в течение короткого промежутка времени (2—4 суток), плоды после обработки следует хранить в освещенных помещениях, так как свет влияет положительно на развитие окраски плодов. Действие I, как фактора, ускоряющего созревание, обнаруживается лишь спустя некоторое время. Целесообразно подвергать действию I лишь абсолютно здоровые и не поврежденные (без помидоростей и ушибов) плоды. Удаление плодоножек не способствует ускорению диффузии I в ткани томатов.

В. Гурни

5Н67. Применение спектрофотометрирования для оценки вкусовых свойств овощей, обработанных инсектицидами. Rosenfield Daniel, Epstein Arnold I., Stier Elizabeth F., MacLinn Walter A. A study of a spectrophotometric method for the flavor evaluation of insecticide treated vegetables. «Food Res.», 1960, 25, № 4, 513—516 (англ.).—Обработка органич. инсектицидами сообщает овощам посторонний привкус. Пробы моркови и турнепса, не обработанные и обработанные различными инсектицидами и различающиеся по вкусу, подвергали (после сушки лиофилизацией) экстрагированию р-рителями. Экстракты спектрофотометрировали в видимой, УФ- и ИК-областях спектра. Спектрофотометрированием в ИК-области экстрактов в CS<sub>2</sub> удалось отличить экстракты овощей, обработанных инсектицидами и имеющих посторонний привкус.

Г. Новоселова

5Н68. Пути сокращения потерь при хранении овощей и требования к различным типам овощехранилищ. Сабуров Н. В., Широков Е. П. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева», 1960, вып. 53, 429—432.—Даны рекомендации, способствующие сокращению потерь овощей при хранении: соблюдение агротехники при выращивании овощей, закладка на хранение сортов с хорошей лежкостью. Особое внимание обращается на необходимость закладки на хранение здоровых овощей без механич. повреждений и своевременное охлаждение их осенью с помощью искусств. побудительной вентиляции. Разработан способ охлаждения буртов продувкой через них воздуха с помощью вентилятора тракторного охладителя. Рекомендуется строительство хранилищ с въездными и выездными воротами и тамбурами, с наличием побудительной вентиляции достаточной мощности. Даны указания по внутреннему устройству хранилищ. В хозяйствах дешевле хранить картофель не в контейнерах, а в закромах высотой ~3 м с подведением воздуха под закрком и продувкой его через толщу картофеля.

М. Мяздрикова

5Н69. О некоторых факторах, вызывающих потемнение тканей клубней картофеля при стерилизации ионизирующими излучениями. Рогачев В. И., Фрумкин М. Л., Ковальская Л. П., Егорова К. В., Дорофеева Е. В. «Консервы и овощесуш. пром-сть», 1960, № 8, 11—15.—При изучении возможности стерилизации очищ. и укупоренного в герметич. тару картофеля ионизирующими излучениями наблюдали, что доза 1,5 млн. рад нередко вызывала потемнение тканей клубней. С помощью хроматографии на бумаге установлено, что потемнение в значительной мере обусловлено наличием в тканях клубней хлорогеновой к-ты (I), окисляющейся при участии полифенолоксидазы до хинонов. Под действием облучения происходит понижение активности дегидразной системы, образовавшиеся хиноны не восстанавливаются в I, а конденсируются в темно-окрашенные труднорас-



творимые соединения. Удаление поверхностных слоев тканей картофеля, содержащих I и обладающих активной ферментативной системой, предотвращает потемнение клубней. Накопление  $\text{CO}_2$  в банках с облущенными клубнями оказывает угнетающее действие на их ферментативную систему, что имеет положительное значение. Улучшению качества стерилизованного картофеля способствует удаление  $\text{O}_2$  из тары.

В. Гурни

**5Н70.** Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. XXI. Замороженный зеленый горошек. Boggs Mildred M., Deitrich W. C., Nutting Marvel-Dare, Olson R. L., Lindquist F. E., Bohart O. S., Neumann H. J., Morris H. J. Time-temperature tolerance of frozen foods. XXI. Frozen peas. «Food Technol.», 1960, 14, № 4, 181—185 (англ.).—Изучено изменение качества различных сортов бланшированного замороженного зеленого горошка в процессе его хранения при  $t$ -ре от  $-23^\circ$  до  $4^\circ$ . Показано, что при  $t$ -рах  $-18^\circ$ ,  $-15^\circ$ ,  $-12^\circ$ ,  $-10^\circ$ ,  $-7^\circ$ ,  $-4^\circ$  изменение окраски наблюдается через 202, 98, 48, 23, 11, 5 соответственно, а изменение вкуса через 305, 166, 90, 49, 27, 14 суток. Найдено, что в интервале от  $-18^\circ$  до  $-4^\circ$  скорость изменения качеств. показателей (цвет, вкус, окраска) примерно удваивается через каждые  $2,8^\circ$ , но скорость разрушения аскорбиновой к-ты при тех же условиях увеличивается больше, чем в 2 раза. Сообщение XX см. РЖХим, 1961, 4Н65.

Т. Сабурова

**5Н71.** Кинетика диффузии красящих веществ, витамина С и кислот в замороженной малине в сиропе. Guadagni D. G., Kelly S. H., Ingraham Lloyd L. Kinetics of color, ascorbic acid, and total acid diffusion in frozen sirup-packed raspberries. «Food Res.», 1960, 25, № 4, 464—470 (англ.).—Установлено, что диффузия красящих в-в и к-т из малины в сироп подчиняется ур-нию Аррениуса в интервале  $t$ -р от  $-12$  до  $-1^\circ$ .

Из резюме авторов

**5Н72.** Качество капусты, высушенной после инактивирования ферментов при помощи химических реагентов или пара. Makower Rachel U., Boggs Mildred M. Quality of cabbage dehydrated after chemical or steam inactivation of enzymes. «Food Technol.», 1960, 14, № 6, 295—297 (англ.).—Исследовали эффективность инактивирования ферментов капусты (К) при помощи насыщения под вакуумом смесью (С)  $0,2$  н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 48%-ным этанолом, насыщенным кристаллич. моностеаратом сорбитана, или при помощи бланширования паром при  $100^\circ$ . К, обработанная С, после сушки вначале имела несколько худшее качество в отношении цвета, вкуса и содержания аскорбиновой к-ты, в сравнении с бланшированной паром. Однако в отношении инактивирования ферментов и дальнейшего сохранения цвета, вкуса и остаточного содержания аскорбиновой к-ты при хранении в течение 6 месяцев при повышенной  $t$ -ре хим. способ инактивирования был по эффективности равен бланшированию паром. Вкус и цвет капусты, обработанной С, улучшается в случае применения  $\text{HCl}$  вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снижения содержания этанола, а также при варке или добавлении специй и майонеза. Не исключена возможность улучшения качества продукта, обработанного С, при усовершенствовании способа хим. инактивирования.

Г. Новоселова

**5Н73.** Потери сернистого газа при хранении консервированной бисульфитами зрелой пулпы. Bose A. N., Lodd S. B. Storage loss of sulphur dioxide in ripe mango pulps preserved with bisulphites. «J. and Proc. Instn Chemists (India)», 1960, 32, № 1, 9—13 (англ.).—В образцах пулпы манго, консервированной К-бисульфитом, сохраняемых в закрытой таре, определяли потери  $\text{SO}_2$  (вызываемые главным образом соединением бисульфита с глюкозой). Наилучшее консервирующее действие отмечено при конц-ии  $\text{SO}_2$   $0,1\%$

при  $20^\circ$  (через 80 суток не отмечено процессов брожения), при  $0,07\%$   $\text{SO}_2$  брожение началось через 47 суток, при  $0,05\%$  через 29 суток. При  $0,1\%$  убыль  $\text{SO}_2$  в первый месяц  $\sim 0,009$  мг на 1 г пулпы в сутки, в последующие 2 месяца по  $0,07$  мг. При  $0,07$  и  $0,5\%$   $\text{SO}_2$  потери выше.

Н. Рудакова

**5Н74.** Производство джема из сливовой пулпы. Данаилов Георги, Матеев Антоний. Производство на конфитюр от сливов пулп. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 4, 8 (болг.).—Описана технология опытного произ-ва джема из сливовой пулпы высшего сорта с содержанием сухого в-ва  $16-17\%$  и  $\text{SO}_2 \leq 2$  г/кг. Способ обеспечивает быструю и эффективную десульфитацию и миним. изменения качества плодового сырья. Десульфитацию проводят в вакуум-аппарате при вакууме  $600$  мм рт. ст. и  $t$ -ре  $60-65^\circ$  в течение 1 часа при разбавлении  $280-300$  кг пулпы до содержания сухого в-ва  $7-8\%$ . Десульфитованную пулпу уваривают, добавляя пектин и винокаменную к-ту, а также периодически воду с тем, чтобы содержание сухого в-ва в готовом продукте было  $18-20\%$  (всего добавляют  $600-800$  л воды). Получают джем с  $40-50\%$ -ным содержанием инвертного сахара (от общего кол-ва сахара) и средним содержанием  $\text{SO}_2 \sim 12$  мг/кг.

Г. Джилавадарова

**5Н75.** Новые сорта перца для консервной промышленности. Варенцов И. И. Нови сортове пипер за консервната промишленост. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 4, 35—36 (болг.).—Приведены результаты опытов по выращиванию и переработке 11 сортов перца, полученных из ВНР. Отмечены 6 сортов, пригодных для консервирования.

Г. Джилавадарова

**5Н76.** Исследования возможности удаления шедухи лука при помощи теплового воздействия (предварительное сообщение). Илиев П., Бояджиев Б. Изследоване на възможности за премахване шедуха на лук чрез термическо въздействие. (Предварит. съобщение). «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст — Пловдив», 1960, 7, 333—337 (болг.; русск., франц.).—Проведены лаборатор. опыты с электрич. печью. Установлена взаимозависимость между  $t$ -рой воздуха и продолжительностью теплового воздействия на луковичку. Намечена технология обработки лука. Приведена схема установки для удаления шедухи лука.

М. Миздрикова

**5Н77.** О возможности очистки томатов химическим путем. Матеев А., Данаилов Г. Възможно ли е беле на доматите по химически път. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 3, 21 (болг.).—Описан опыт очистки томатов (Т) при произ-ве консервов, очищенные томаты Т обрабатывают  $\leq 30$  сек.  $15-20\%$ -ным р-ром  $\text{NaOH}$  при  $90^\circ$  и помещают в ванну с водой при  $100^\circ$ . При этой дополнительной тепловой обработке кожица Т лопается, а затем во вращающемся барабане под действием сильного душа удаляется. Очищ. Т промывают водой и нейтрализуют  $2\%$ -ным р-ром какой-либо пищевой (лучше лимонной) к-ты. Приведено теоретич. обоснование и рассмотрен химизм процесса отделения кожицы Т от мякоти.

Г. Джилавадарова

**5Н78.** Новый режим стерилизации овощных, плодовых и мясных консервов. Satinover N., Paulescu O., Ciobanu N., Constantinescu C., Cristea I. Stabilirea unui nou regim de sterilizare a conservelor de legume, fructe și carne. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 3, 111—123 (рум.; русск., франц.).—Установлен новый режим стерилизации консервов, обеспечивающий правильное консервирование пищевых продуктов и устраняющий чрезмерную или недостаточную их стерилизацию. Новый режим отличается единой для всех овощных и большинства мясных консервов  $t$ -рой стерилизации ( $120^\circ$ ).  $T$ -ра стерилизации поднимается и снижается для всех видов консервов одинаково, но учитывается характер используемой тары.

По резюме авторов

закусоч.  
Н. О.,  
пром-ст  
работни-  
жан.  
учетны  
санитар  
туру т-  
водит: 156197  
на 500

изводст  
o ztráta  
gavin»,  
vay k-  
больши  
состав  
экстау  
дистел  
После  
гает 75  
окисле  
ментов  
больш  
для 9

работ  
rystyk  
jowej.  
1960, 1  
нестер  
ны: 23  
rium, 7  
2 шат  
и стер  
ность  
pH за  
микро  
методи  
создан  
сервы.

ваощи  
K á g o  
okozó  
kaipar  
nem.)  
жали  
робны  
ной ф  
37° и  
баз, и  
остат  
физио  
разм  
5Н8  
кован  
K a g e  
into p  
Engng  
ты те  
ных и  
При  
(плен  
волин  
кой п  
греб  
мих  
риало  
прово

5Н79. Опыт механизации производства овощных закусочных консервов на Горьком заводе. Ароян Н. О., Гогодаев Г. С. «Консерв. и овощесущ. пром-сть», 1960, № 7, 17—19.—Созданы линии для выработки фаршированного перца и консервов из баклажан. Производительность каждой линии 20—25 тыс. учетных банок в смену. Внедрение линий улучшило санитарно-гигиенич. условия в цехе, повысило культуру труда, высвободило 12 рабочих, повысило производительность труда на 89,3%. Экономич. эффект 156197 руб. в год. Выработка продукции увеличилась на 500 тыс. банок. Приведены схема линий.

М. Мяздрикова  
5Н80. Снижение содержания витамина С при производстве компотов. Nevařil Lubor. Poznatky o ztrátách vitamínu C při výrobě kompotů. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 4, 190—191 (чешск.).—Аскорбиновая к-та (I) содержится в плодах в сравнительно больших кол-вах. Потери ее при произ-ве компотов составляют 10—20% при бланшировании и ~40% при экстаутировании (большая часть потерь I вызвана длительным интервалом от нагрева до закатки банок). После стерилизации общее снижение кол-ва I достигает 75—80%. Разрушение I обусловлено прежде всего окислением кислородом воздуха и воздействием ферментов. Относительные потери меньше для плодов с большим содержанием I. Приведены данные потерь I для 9 видов плодов по этапам произ-ва компотов.

Э. Смелый  
5Н81. Характеристика микрофлоры консервов, вырабатываемых в ПНР. Rojowska Irena. Charakterystyka mikroflory konserw warzywnych produkcji krajowej. «Prace inst. i lab. badawcz. przem. spożywczej», 1960, 10, № 2, 1—40 (польск.; реэ. русск., нем.).—Из нестерильных консервов выделены и идентифицированы: 23 штамма *Bacillus subtilis*, 11 штаммов *B. megaterium*, 7 штаммов *B. pumilus*, 3 штамма *B. licheniformis*, 2 штамма *B. coagulans*. По величине pH нестерильные и стерильные консервы не различались; биохим. активность и интенсивность роста при различных т-рах и pH зависели от изменчивости, резко проявляющейся у микроорганизмов; это затрудняло работу. Разработана методика исследований консервов, которая облегчит создание бактериологич. стандартов на овощные консервы.

М. Мяздрикова  
5Н82. Определение числа спор организмов, вызывающих порчу консервов. Proszk Gizella, Vas Károly. Kísérletek a konzervek baktérium romlását okozó spóraszám meghatározására. «Konzerv- és paprikapar», 1960, márc.—ápr., 69—72 (венг.; реэ. русск., нем.).—Стерильные консервы зеленого горошка заражали определенным кол-вом спор аэробных и анаэробных микроорганизмов, изолированных из остаточной флоры консервов. Исследовали через 1 месяц при 37° и через 30—40 месяцев при ~20°. Определяли бомбаж, изменение pH, появление мути. Установлено, что остаточная микрофлора консервов находится в таком физиологич. состоянии, при котором в данной среде размножение ее невозможно.

М. Мяздрикова  
5Н83. Скорость прогрева пищевых продуктов, упакованных в пленки из пластика. Wornick R. C., Karel Marcus, Proctor B. E. Heat penetration into plastic packages for heat-processed foods. «Package Engng», 1960, 5, № 7, 33—37 (англ.).—Проведены опыты тепловой обработки пищевых продуктов, упакованных в различной вида и толщины синтетич. пленки. При всех испытывавшихся упаковочных материалах (пленки из полиэтилентерефалата толщиной 0,025 мм, полипропилен толщиной 0,03 мм и полиэтилена высокой плотности толщиной 0,025—0,075 мм) скорость нагревания продуктов зависит от теплопроводности самих продуктов; влиянием на нее упаковочных материалов можно пренебречь и они в отношении теплопроводности взаимозаменяемы.

С. Светов

5Н84. Машина для сортировки зеленого горошка по удельному весу, применяемая на консервном заводе «Хатван». Kőrményi Imre. A Hatvani Konzervgyár fajsúly szerinti borsó osztályozójáról. «Konzerv-és paprikapar», 1960, márc.-ápr., 61—68 (венг.; реэ. русск., нем.).

5Н85. Производство апельсинового сока. Lang Otto. Die Herstellung von Orangensaft. «Kälte», 1960, 13, № 6, 287—291 (нем.).—Описана технология произ-ва апельсинового сока и концентрата во Флориде.

М. Мяздрикова

5Н86. Виноградный сок, технология его производства и перспективы использования. Casas-Lucas Justo F. El zumo de uva su tecnología y posibilidades. «Agricultura (Esp.)», 1959, 28, № 332, 692—698; 1960, 29, № 333, 9—61 (исп.).—Обзор. Библ. 13 назв.

К. Герпфельд

5Н87. Автоматизация прессования в пищевой промышленности Sašek Vladimír. Automatizace lisovacích prací v potravinářském průmyslu. «Průmysl potravin», 1960, 11, № 3, 144—145 (чешск.).—При прессовании пищевого сырья, напр. винограда, требуется постепенное увеличение давления. Автоматизация затруднена, так как часто меняется качество сырья. Описан новый поршневой регулятор для виноградных прессов, сконструированный в и.и. ин-те холодильных и пищевых машин в Праге. Регулятор позволяет легко устанавливать любой нужный режим прессования.

З. Смелый

5Н88. Консервирующее действие натриевой и калиевой солей сорбиновой кислоты. Monori Sándor. Néhány adat a nátrium- és káliumszorbínát tartósító hatásának kérdéséhez. «Budapesti műsz. egyet. élelmiszerkém. tanszékének közl.», 1960, № 1, 15—19 (венг.; реэ. нем., англ., русск.).—Исследовали ображивание виноградного сока в присутствии различных кол-в Na- и K-сорбатов. Определяли органолептич. показатели сока и кол-во образующегося при брожении CO<sub>2</sub>. Установлено, что при прочих равных условиях ображивания (особенно pH среды) K-сорбат более сильный консервант, чем Na-сорбат.

В. Гурни

5Н89. Современная установка для регенерации летучих ароматических веществ плодовых соков. Moszyński K. Współczesne urządzenie do odzyskiwania lotnych składników aromatycznych soków owocowych. «Przem. fermentacyjny», 1960, 4, № 1, 25—28 (польск.).—Описана поточная линия для произ-ва концентратов плодовых соков с регенерацией летучих ароматич. в-в. Приведены схемы.

Г. Н.

5Н90. Напитки из овощных соков и их исследование. Berndorfer Alfrédne, Szilas Elemérné. Főzelékevekből előállított italok és vizsgálatuk. «Budapesti műsz. egyet. élelmiszerkém. tanszékének közl.», 1960, № 1, 19—25 (венг.; реэ. нем., англ., русск.).—Указывается, что овощные соки пригодны для изготовления разных освежающих напитков, очень богатых витаминами и минер. солями. Напр., 200 г смеси капустного и абрикосового соков обеспечивают суточную потребность взрослого человека в аскорбиновой к-те, а такое же кол-во смеси соков красной свеклы и малины обеспечивает потребность в аскорбиновой к-те 7—9-летних детей.

М. Мяздрикова

5Н91. Производство томатного сока с постоянными вкусовыми качествами. Хаджийски Търпо. За производството на доматен сок с постоянни вкусови качества. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 7, 30—31, 71, 72 (болг.; реэ. русск., франц., англ., нем.).—Отмечена необходимость: переработки томатов (Т) с кислотностью (К) (в пересчете на лимонную к-ту) 0,4—0,6% или же смешивания Т с высокой К с Т с низкой К; постоянного лабор. контроля для обеспечения отношения сахар: К = ~8; определения нерастворимых в-в в соке и, в зависимости от сорта и степени зрелости Т, регулирования содержания мякоти. Приведены: хим.

состав сока, полученного при смешивании различных сортов Т, и отношения сахар: К и результаты оценки томатных соков.

А. Марин

**5Н92. Потемнение томатного сока и концентрата. Влияние температуры и длительности нагревания.** Andreotti Rodolfo, Casoli Umberto. Sui fenomeni di imbrunimento del succo naturale e concentrato di pomodoro: effetti delle temperature e dei tempi di riscaldamento. «Ind. conserve», 1960, 35, № 3, 206—211 (итал.; рез. франц., англ., нем.).—Установлено, что неферментативное потемнение томатного сока под действием нагревания усиливается (при одинаковой длительности нагревания) с повышением т-ры и увеличением содержания сухих в-в. Рекомендуют применение на начальной стадии сгущения сока более высокой т-ры, понижая ее к концу сгущения.

Г. Новоселова

**5Н93. Синерезис и изменение цвета, вкуса и консистенции томатного пюре.** Цецов Любен. Подмокрянето (синерезисът) и измененията в цвета, вкуса и консистенцията на доматиеното пюре. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 7, 32—34, 71, 72 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Для получения томатного пюре хорошего качества необходимы: быстрая доставка и переработка доброкачественных томатов технич. зрелости; применение спец. прочной и чистой тары для транспортирования томатов; быстрая мойка и сортировка; пропускание томатной массы через нагреватель старых установок при 90—95° (объем резервуаров для протретой массы 600—800 л); быстрая варка в первом корпусе новых вакуумных установок при 80—85°; поддержание высокого вакуума и непрерывного упаривания воды в предиспарителе и вакуумном аппарате старых установок, а также сокращение до минимума времени варки в них; выгрузка двойного и тройного концентрата под вакуумом в сборники из нержавеющей стали; механич. быстрое заполнение бочек тройным концентратом.

А. Марин

**5Н94. Введение линии для производства и сгущения яблочного сока на консервном заводе в Будапеште.** Szenes Endréné. A Budapesti Konzervgyár almálé gyártó- és sűrítővonalának fejlődése 1960-ban. «Konzerv-és paprikaipar», 1960, márc.-ápr., 52—57 (венг.; рез. нем., русск.)

**5Н95. Шнековая калибровочная машина.** Залецкий В. Н. «Консервы и овощесуш. пром-сть», 1960, № 9, 10—12.—Описана машина, состоящая из 4 пар алюминиевых однозаходных шнеков, установленных на горизонтальной раме. Радиус полукружностей шлифованного фасонного профиля шнеков к их концу периодически возрастает. Шаг шнеков 80 мм. Правозаходный и левозаходный шнеки каждой пары вращаются в разные стороны (54 об/мин). При вращении образуются отверстия разных диаметров. В начальной части шнеков откалибровываются мелкие плоды, в конце — крупные. Плоды раскалибровываются на 11 размеров. Производительность 0,6 т/час.

Г. Н.

**5Н96. Основные направления технического прогресса в молочной промышленности.** Malík Zdeněk, Bažer Jan. Hlavní směry technického rozvoje v mlékárenském průmyslu. «Průmysl. potraviny», 1960, 11, № 10, 513—518 (чешск.)

**5Н97. Мясная и молочная промышленность юга Казахстана.** Соколова Е. И. «Тр. Ин-та экон. АН КазССР», 1960, 5, 89—123

**5Н98. Расчет для нормализации молока.** Стаценко С., «Молочн. пром-сть», 1960, № 8, 35—36.—Изложен способ нормализации молока, применяемый на Геленджикском молочном з-де, при котором совмещены во времени пастеризация и сепарирование. При поступлении партии молока по разработанной автором таблице определяют кол-во молока, подлежащее сепарированию. Эту часть молока после пастеризации направляют в промежуточную ванну с измерительным устрой-

ством, установленную над сепаратором. После попадания ванны пастеризуемое молоко через кран-тройник направляется на охлаждение, а затем в танк, куда поступает по тому же трубопроводу после пастеризации охлажд. обрат. Окончательное смешивание происходит в танке при включенной мешалке. Кол-во молока на сепарирование для нормализации поступившей партии молока определяют по ф-ле:  $M_c = [M(J_m - 3,2)/(J_m - J_o)] + [O(3,2 - J_o)/(J_{cl} - J_m) + 1]$ , где  $M_c$  — кол-во молока, подлежащего сепарированию для нормализации партии,  $M$  — кол-во нормализуемого молока,  $O$  — кол-во обраты,  $J_m$ ,  $J_o$ ,  $J_{cl}$  жирность (соответственно) молока, обраты, сливок. А. Прогорович

**5Н99. Качество молока и его переработка.** Schöber R. Milchqualität und Milchverarbeitung. «Landwirtsch. Forsch.», 1960, Sonderh. 14, 19—29 (нем.)

**5Н100. Применение ультрапастеризации в молочной промышленности.** Табачников В. «Молочн. пром-сть», 1960, № 11, 46—47.—Обзор. Библ. 9 назв.

**5Н101. Автоматизация пастеризации молока.** Urban Josip. Automatizacija pasterizacije mlijeka. (Nastavak). «Mljekarstvo», 1960, 10, № 5, 113—118 (сербо-хорв.).—Обзорная статья. Начало см. РЖХим, 1960, № 24, 98578.

**5Н102. Конечная стерилизация молока, обработанного ультравысокой температурой.** Procter F. Final sterilisation of U. H. T. milk. «Dairy Engng.», 1959, 76, № 11, 320—323 (англ.).—Процесс стерилизации молока предусматривает две стадии: начальную — подогрев молока в потоке и конечную — стерилизация в бутылках. Молоко нагревается в потоке до 138° (в датском оборудовании Ultra-Calorizer и в шведском Vacuterm). Представляет интерес новое оборудование для стерилизации молока, установленное на milanском молочном з-де. Конечная стерилизация молока осуществляется 6 мин. при 121° для бутылок емк. 1 л, 5 мин. при 121° для бутылок, эквивалентных английским pintовым, и 5 мин. при 119° для бутылок емк. 0,5 л. На молочном з-де г. Бирмингэма для проведения конечной стадии стерилизации установлен туннельный стерилизатор. Наполненные молоком бутылки укладываются в проволочные корзины и проходят в стерилизатор. Бутылки с горячим молоком поступают при т-ре 74° и подвергаются обработке горячим воздухом при максим. т-ре 127°, а также смесью горячего воздуха и пара. В течение стадии нагрева и охлаждения бутылки с молоком встряхиваются особым приспособлением, препятствующим образованию пленки, и выходят из стерилизатора с т-рой 54° для охлаждения воздухом. Прохождение через стерилизатор занимает 55 мин. Существует другой тип туннельного стерилизатора, напр. фирмы Bronzwerk (Голландия). Лучшим признается туннельный стерилизатор, установленный на Бирмингемском з-де, где для начальной стадии обработки применяется ультравысокая т-ра. Конечная стадия стерилизации осуществляется в туннельном стерилизаторе Graham-Enock. В. Василевский

**5Н103. Развитие производства стерилизованного молока.** Webster R. Charles. Developments in sterilised milk processing. «Milk Ind.», Surfv. Mod. Brit. dairy pract. presented members 15th Internat. Dairy Congr., London, 1959, 40—44, 78, 84 (англ.; рез. нем., франц.).—Обзорная статья. Рассмотрена история стерилизации молока и отдельные стадии процесса стерилизации молока в бутылках: гомогенизация молока, мойка бутылок, розлив молока и укупорка бутылок, различные типы стерилизаторов (туннельный стерилизатор, гидростатич. непрерывнодействующий стерилизатор). Приведена схема процесса стерилизации молока.

**5Н104. Новый пастеризатор Пааша для стерилизации молока нижекислой острой пар.** Kolding K. E.

Den nye ved direk  
1959, 25,  
устройств  
ствуюти  
мы пада  
5Н105.  
молока  
og efter  
ri — tids  
ная ста  
ных ста  
ствия.

5Н106.  
света.  
Lichtsch  
№ 1, 21

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала

5Н107.  
ние ка  
роста и  
фитных  
Eva, A  
aminati  
charact  
in milk  
(англ.)  
гут быт  
bacter  
фильм  
виды A  
10° в  
Aeroba  
nes та  
при т-  
Flavob  
и при  
сти ра  
способ  
тельны  
некотор  
при не  
источн  
caligen  
что в  
азотис  
начала



Den nye Paasch palarisator til sterilisering af maelk ved direkte dampindblæsning. «Nord. mejeri — tidsskr.», 1959, 25, № 9, 145—147 (датск.). — Подробное описание устройства паларизатора Пааша — непрерывнодействующего стерилизатора молока. Приведены две схемы паларизатора.

К. Г.

5Н105. Стерилизация и повторная стерилизация молока в бутылках. Knudsen Arne. Sterilisering og eftersterilisering af maelk i flasker. «Nord. mejeri — tidsskr.», 1959, 25, № 11, 191—200 (датск.). — Обзорная статья. Подробно рассмотрено устройство различных стерилизаторов периодич. и непрерывного действия.

К. Г.

5Н106. Влияние света на молоко и защита его от света. Wildbrett Gerhard. Lichteinflüsse und Lichtschutz bei Milch. «Milchwissenschaft», 1960, 15, № 1, 21—26 (нем., рез. англ.). — Обзор. Библ. 73 назв.

А. Т.

5Н107. Бактериальная обсемененность и ухудшение качества рыночного молока. I. Характеристика роста наиболее часто встречающихся в молоке сапрофитных бактерий. Gyllenberg Helge, Eklund Eva, Antila Matti, Vartiomaara Unto. Contamination and deterioration of market milk. I. Growth characteristics of the most frequent saprophytic bacteria in milk. «Acta agric. scand.», 1959, 9, № 4, 371—389 (англ.). — К типичным психрофильным бактериям могут быть отнесены *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Aerobacter* и протеолитич. виды *Alcaligenes*. Менее психрофильными являются микрококки и непротеолитич. виды *Alcaligenes* (*A. viscolactis* и *A. tolerans*). При 5 и 10° в молоке быстро размножаются *Pseudomonas*, *Aerobacter* и микрококки, тогда как у видов *Alcaligenes* такая скорость размножения наблюдается только при т-ре не ниже 10°. Некоторые виды *Alcaligenes* и *Flavobacterium* медленно развиваются в молоке при 5° и при 10°. Возможной причиной неодинаковой скорости размножения этих бактерий в молоке является способность развития при наличии различных питательных в-в. *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Micrococcus* и некоторые виды *Alcaligenes* способны размножаться при наличии аммонийных солей как единственных источников азота; для развития *Flavobacterium* и *Alcaligenes bookeri* необходим органич. азот. Возможно, что в молоке потребность психрофильных бактерий в азотистом питании не полностью удовлетворяется до начала разложения казеина.

В. Богданов

5Н108. Определение содержания кальция и магния в молоке без его озонения. Мазо А. А. «Вопр. питания», 1960, 19, № 5, 74—76 (рез. англ.). — Разработан метод колич. определения кальция и магния в молоке без озонения, основанный на способности катионита обменивать ион натрия на ионы цел-зем. элементов, содержащихся в молоке. 10 мл молока, разбавленных водой до 100 мл, пропускают со скоростью 2 мл/мин через колонку диам. 0,5—0,6 см, заполненную катионитом КУ-2 на высоту 10—12 см. Затем колонку промывают водой. Отмытый катионит регенерируют 150 мл 1 н. р-ра NaCl со скоростью 3 мл/мин и промывают водой до объема 200 мл. В 100 мл полученного р-ра определяют кальций и магний комплексометрич. титрованием. Ошибка разработанного метода, сравнительно с объемным методом составляет 1—3%.

А. Прогорова

5Н109. Об улучшении качества молочных продуктов. Potter Frank E. How to improve half and half. «Amer. Milk Rev. and Milk Plant Monthly», 1959, 21, № 10, 58, 60 (англ.). — Исследование молочного продукта «хаф энд хаф», получаемого смешиванием сливок и обезжиренного или цельного молока и содержащего 10% жира, показало, что гомогенизацию этого продукта следует проводить под давл.  $\geq 136$  атм. При этом условии в процессе длительного хранения в про-

дукте не образуется сливочных пробок. С уменьшением т-ры гомогенизации (от 65,5 до 32°) возрастала вязкость продукта.

В. Васильевский

5Н110. Разовая упаковка для молока и сливок в Швеции. Ljungström Bengt. Engångsförpackning för mjölk och grädde i Sverige. «Nord. mejeri-tidsskr.», 1960, 26, № 7, 118—119 (шведск.).

5Н111. Фляги для молока из полиэтилена. Schmidl Milan. Konve na mléko z polyetylénu. «Obaly», 1960, 6, № 4, 120—122 (чешск.; рез. русск., нем., англ.). — Обсуждается возможность использования полиэтиленовых фляг в качестве тары для молока. Указаны их преимущества в сравнении с алюминиевыми флягами: небольшой вес; эластичность, предохраняющая полиэтиленовые фляги от деформации; прочность; красивый внешний вид. Приведены результаты лабор. и производственных опытов по мойке полиэтиленовых фляг.

По резюме автора

5Н112. Технология производства сгущенного молока. Nielsen V. H. The technology of concentrated milk. «Amer. Milk Rev. and Milk Plant Monthly», 1959, 21, № 9, 64, 66, 68, 151 (англ.). — Обзорная статья. Библ. 4 назв.

В. В.

5Н113. Пороки сгущенного молока с сахаром, выпускаемого Люблинским заводом. Мартынова К. «Молоч. пром-сть», 1960, № 10, 27—29. — Рассмотрены причины, вызывающие загустевание, плесневение, песчанность и образование крупных кристаллов сахара в сгущенном молоке с сахаром; указаны меры предупреждения этих пороков.

Г. Д.

5Н114. Меры по снижению бактериальной обсемененности мороженого. Бузук В. «Холодильн. техника», 1960, № 4, 54—55. — Об опыте работы по снижению бактериальной обсемененности мороженого на ф-ке мороженого при Московском хлебокомбинате им. Микояна. Среднее содержание бактерий (по данным 1130 анализов) в мороженом, выпущенном ф-кой в 1959 г., составляло 15 500.

Г. Д.

5Н115. Влияние температуры и влажности на созревание сыра. Zivković Zivota, Beograd Novi. Uticaj temperature i vlažnosti na zrenje sireva. «Mljekarstvo», 1960, 10, № 4, 76—78 (серб.-хорв.). — Обзорная статья.

З. Л.

5Н116. Созревающий камамбер. Kähler F. Der reifende Camembert. «Dtsch. Milchwirtschaft», 1959, 6, № 12, 304—306 (нем.). — Изложены биохим. процессы, происходящие при выработке и созревании камамбера, и кратко описана обуславливающая эти процессы микрофлора.

А. Титов

5Н117. Исследование образования аминокислот в брынзе телемя при хранении. Fostiropol Ana, Wisner Fortuna. Studiul eliberării aminoacizilor din brinza telemea în decursul păstrării. «Ind. aliment. Prod. anim.», 1960, 8, № 7, 213—216 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.). — Исследован процесс образования свободных аминокислот в брынзе телемя, хранившейся в течение 1—230 дней при 4° и 18—22° для установления соотношения между степенью зрелости сыра, условиями его хранения и содержанием в нем свободных аминокислот. Библ. 14 назв.

Г. Д.

5Н118. О некоторых изменениях брынзы телемя во время хранения. Chintescu Gh., Roșu Dorothea. Observații privind unele modificări apărute în brinza telemea în timpul depozitării. «Lucrările inst. cercetări aliment.», 1959, 3, 197—205 (рум.; рез. русск., франц.). — Проведено сравнительное изучение 10 партий брынзы из овечьего пастеризованного молока, выработанных классич. (обычным) и осваиваемым (в металл. формах) способами. Брынза созревала и хранилась в бочках с 16—18%-ным рассолом. Средние потери в весе на 60-й день хранения для брынзы обычного способа произ-ва составляют 10,7%, в формах 11,6% (за счет потерь в результате обезвоживания и растворения белковых в-в в рассоле). Потери

белковых в-в особенно вырастают после 80—100 дней хранения у брызны, изготовленной в формах (3,6%). Содержание воды, жира и NaCl значительно колеблется только в течение 60 дней и почти одинаково для партий, изготовленных обычным методом и в формах. Установлена зависимость между изменениями соотношений зрелости, распада и органолептических свойств брызны. У образцов, изготовленных в формах, наблюдается резкое повышение соотношений зрелости и распада после 80—100 дней хранения, что совпадает с изменениями, установленными органолептически.

Г. Джиладарова  
5Н119. Изменение брызны во время хранения. Кинтеску Г., Решу Д., «Молочн. пром-сть», 1960, № 6, 21—23.

5Н120. Поражение сыра сырным клещом. Кюркчи Й. М. Краста по кашкавала. «Хранит. пром-сть», 1960, 9, № 5, 15—16, 55—56 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Подробное описание сырного клеща: пути его распространения; порча сыра, вызываемая сырным клещом; способы борьбы с сырным клещом.

Г. Д.  
5Н121. Сыроизготовители и поточные линии для производства сыра в Чехословакии. Крупин Г. «Молочн. пром-сть», 1960, № 10, 13—16.—Приведены схемы линий для выработки твердого и мягкого сыров и схемы конструкций сыроизготовителей.

Г. Д.  
5Н122. Методика отбора проб для микробиологического исследования различного молочного оборудования. Часть II. Hattowska Halina. Opracowanie metodyki pobierania prób do badań mikrobiologicznych z różnych urządzeń mleczarskich Cz. II (Zbiorniki i tanki do mleka), «Prace Inst. przem. mleczarski», 1959, 6, № 3, 25—41 (польск.; рез. русск., англ.).—При бактериологии, исследовании поверхностей молочных баков и танков применен тампонажный метод отбора проб. Статистически установлено миним. кол-во проб (10), необходимое для оценки степени загрязнения испытываемого оборудования.

Из резюме автора  
5Н123. Уничтожение центрифужной грязи. Baumann Eugen, Haltenberger Otto K. Die Vernichtung des Zentrifugenschlammes. «Dtsch. Molke-Ztg», 1959, 80, № 52-53, 2062—2063 (нем.).—Описаны рекомендуемые способы сжигания осадка, образующегося у стенок барабана сепаратора при сепарировании молока.

А. Т.  
5Н124. Новое в технологии мяса. Morse Roy E. What's new in meat technology. «Meat», 1959, 51, № 2, 62, 64—65 (англ.).—Краткие сообщения о н.-и. работах по вопросам электрич. огушения скота, применения нитритов для посола мяса при произ-ве вареных колбас, аромата вареного мяса, оборудования для упаковки мясных изделий, микробиологии рассола, применения сахара при посоле бекона и др. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 3Н114.

А. П.  
5Н125. Гигиенические преимущества быстрого охлаждения мясных туш и влияние скорости охлаждения мяса на развитие поверхностной микрофлоры. Niemeyer Hans. Hygienische Vorteile der modernen Schnellabkühlung unter Berücksichtigung der Oberflächen-Keimgehaltes. «Schlacht- und Viehhof-Ztg», 1959, 59, № 12, 407—408 (нем.), 409—410 (франц.).—Проведены опыты по установлению влияния скорости охлаждения свинных и говяжьих туш на развитие поверхностной микрофлоры. Кол-во микроорганизмов на поверхности туш определяли непосредственно после убоя и через 24 часа при охлаждении мяса в остьвовочных камерах и в камерах быстрого охлаждения. Показано, что при быстром охлаждении говяжьих и свинных туш в большинстве проб не обнаружено микрофлоры, при остывании свинных туш только в 25% проб не обнаружены микроорганизмы, в 25% проб наблюдалось незначительное и в 50% проб сильное обсеменение поверхности туши микрофлорой. При остывании

говяжьих туш через 24 часа ~50% проб не содержало микроорганизмов и ~50% проб было незначительно обсеменено ими. Отмечено, что для удлинения сроков хранения мяса, помимо быстрого охлаждения, необходимо строго соблюдать гигиенич. условия при убое, первичной обработке, транспортировании и хранении мяса в холодильной камере. Время с момента убоя до загрузки в холодильную камеру должно быть сокращено до минимума. В этом случае понижение температуры на поверхности и в толще мяса при быстром охлаждении исключает возможность развития микрофлоры.

В. Гурин  
5Н126. Гигиена замороженного мяса. Онда Хиро-с. «Рэйто, Refrigeration», 1959, 34, № 382, 684—687 (японск.).

5Н127. Влияние кормления и предубойного содержания свиней на качество соленого бекона. III. Влияние на цвет соленых окороков. Wismer-Pedersen J. Der Einfluß der Fütterung und der Behandlung von Schweinen vor der Schlachtung auf die Qualität von gepökeltem Bacon. III. Beeinflussung der Farbe gepökelter Schinken. «Fleischwirtschaft», 1959, 11, № 10, 830—832 (нем.; рез. англ., франц., исп., итал.).—Исследовано влияние предубойного кормления свиней сахаром и добавления полифосфатов к рассолу на интенсивность и стабильность цвета соленых окороков. Окорока, отделенные от свинных туш (опытных и контрольных), после охлаждения (через 20—24 часа после убоя) делили на 2 группы. Одну группу окороков шприцевали рассолом крепостью 17° В, содержащим в 1 л 50 г Na-полифосфата и 1 г нитрита. 2 группу окороков шприцевали рассолом той же конц-ии, без добавления фосфатов. Посол производили 4 суток, в разных чанах в заливочном рассоле одинаковой конц-ии. После 10 дней созревания из окороков готовили консервы в банках. Качество консервов определяли органолептически методом и хим. анализом (рН, содержание соли в мясе и желе; нитрита, нитрозомиоглобина и кол-во желе в банках). Установлено: окорока от свиней, кормленных сахаром перед убоем, имеют более бледный цвет, чем окорока от контрольных свиней. Добавление полифосфатов к рассолу улучшает цвет окороков. Стабильность цвета окороков контрольной группы лучше; добавление фосфатов на стабильность цвета не влияет. Содержание нитрозомиоглобина в мясе не обусловлено значением рН или кормлением сахаром перед убоем.

Тепловая обработка окороков повышает рН мяса частично за счет коагуляции и денатурации белков. С добавлением полифосфатов уменьшается кол-во желе в банках, особенно в окороках от опытной группы свиней. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 4Н139.

И. Шахуняц  
5Н128. Некоторые факторы, влияющие на устойчивость и однородность окраски соленого окорока. Rongey E. H., Kahlenberg O. J., Naumann H. D. Some factors influencing the uniformity and stability of color in cured hams. «Food Technol.», 1959, 13, № 11, 640—644 (англ.).—На 366 свежих и соленых окороках изучалось влияние различных факторов на однородность и устойчивость окраски. Давление при инъекции рассола оказывало небольшое действие на однородность окраски. Добавление к рассолу, приготовленному из торговой посолочной смеси, Na-гексаметафосфата и Na-аскорбината значительно улучшало однородность окраски. Окраска и структура окорока улучшались при введении Na-аскорбината и 3 мг адреналина на 45 кг живого веса за 14 час. до убоя. При добавлении высоких конц-ий Na-аскорбината к рассолу цвет соленого мяса стабилизировался в течение 144 час. При воздействии электрич. тока на свиней в течение 15 мин. за 14 час. до убоя получали соленые окорока более темной и однородной окраски. Значение рН мышц свиней, которым вводился адреналин, мало

отличалось от значений рН мышц контрольных свиней.

**5Н129.** Действие посолочной смеси на окраску и сохранность колбасных изделий. Mailliet J., Henry M. Action de la «conjonction: Nitrite — pH — Redox» sur la couleur et la conservation des produits de charcuterie. — *Inds aliment. et agric.*, 1959, 76, № 9-10, 709-713 (франц.). — Обзор литературы по исследованию действия NaCl, нитрита и сахара — отдельно и в смеси — на окраску мышечной ткани при различных условиях посола. Библ. 14 назв.

**5Н130.** О распределении жира в фарме вареной колбасы. Schönberg F. Zur Verteilung des Fettes im Brühwurstbrät. — *Arch. Lebensmittelhyg.*, 1959, 10, № 6, 142-143 (нем.).

**5Н131.** Рентгеноскопический контроль мясных изделий. Хохлов А., Научигин Д., Федоров И. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 29-30. — Об опыте рентгеноскоп. контроля колбасных изделий на Ленинградском мясокомбинате.

**5Н132.** О повышении пищевой ценности и сохранении структуры мясных и колбасных консервов. II. Доклад. Pfaff Willy. Über die Nährwerterhöhung und Strukturhaltung von Fleisch- und Wurstkonserven. II. Bericht. «Fleischwirtschaft», 1959, 11, № 12, 986-988, 991 (нем.; рез. англ., франц., исп., итал.). — Рассмотрено действие вспомогательных в-в (крахмал, мука и другие наполнители, основные соли, а также препарат Gervita) на структуру мясных консервов. Установлено, что термич. процесс в консервах с гомог. распределением содержимого протекает иначе, чем в консервах с раздельными фазами. В последних постоянное соприкосновение горячего расплавленного жира с металл. стенками банок обуславливает его окисление и прогоркание. Под действием высокой т-ры происходит расщепление растворенных в бульоне белков; соленый бульон экстрагирует белковые и вкусовые в-ва из мяса. В результате сильно понижается пищевая ценность консервов. При добавлении препарата Gervita образуется стабильная белково-жировая эмульсия, способствующая сохранению структуры и повышению пищевой ценности. Указанные пороки стерилизации предотвращаются. 12 микрофотографий. Сообщение I см. РЖХим, 1961, 4Н145. И. Шахуняц

**5Н133.** Коагуляция крови убойных животных в аппарате непрерывного действия. Пожарская Л., Либерман С., Горбатов В., Иванов Г. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 50-51. — Краткое описание устройства и принципа действия сконструированного авторами коагулятора непрерывного действия. Габариты аппарата (в мм): длина 1440, ширина 370 и высота 1425; вес 74 кг. Производительность аппарата 200 кг/час.

**5Н134.** Полимерные материалы для упаковки мясопродуктов. Збандуто Л. «Мясн. индустрия СССР», 1960, № 5, 11-12. — Обзор применяемых в СССР и за рубежом полимерных материалов для упаковки мясных продуктов (лакированный целлофан, полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен, пленки типа саран, пленки на основе полиэфирных смол).

**5Н135.** Процессы замораживания в рыбной промышленности. Кате Сюро. «Суйсан караку, Fish. Sci.», 1960, 2, № 6, 20-24 (японск.).

**5Н136.** Консервирование рыбы и морских беспозвоночных. Hardy Eric. Canning fish and shellfish. «Canning and Packing», 1960, 30, № 353, 6, 11 (англ.). — Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 2Н187.

**5Н137.** Добавление полифосфатов в рыбные продукты. Хосогова Уру. «Суйсан караку, Fish. Sci.», 1960, 2, № 3, 24-26 (японск.).

**5Н138.** Механизированная линия производства консервов типа сардин на Рижском сардинном заводе. Вейланд Р. Э. «Рыбн. х-во», 1960, № 8, 60-72. —

О пуске механизированной линии произ-ва консервов типа сардины в масле из салаки. Проектная мощность линии 20 000 банок № 17 в смену. Приведены описание, технич. характеристики и рисунки основного оборудования линии.

**5Н139.** Новые виды консервов и пресервов в мелкой расфасовке. Шемелева А. А. «Рыбн. х-во», 1960, № 8, 73-74. — Приведена рецептурапряного отвара и нормы расхода сырья и материалов для приготовления четырех видов новых пресервов из атлант. сельди в цельнотянутых банках весом 120 г (жетто).

**5Н140.** Влияние различных дозировок сахара на созревание и стойкость пресервов. Левнева Л. С., Иванова С. И. «Рыбн. х-во», 1960, № 5, 57-63. — Опытные партии пресервов (II) изготовлены весной и осенью из кильки по таллинской рецептуре с разными дозировками сахара (0,1, 1,4, 3,0, 5,0% к весу рыбы); в качестве антисептика добавляли Na-бензоат в кол-ве 0,1%. В процессе хранения II при 0° и 10° изучали изменения хим. показателей, характеризующих течение протеолиза (показатель буферности, азот летучих оснований; в некоторых пробах — летучие к-ты и общая кислотность), а также проводили микробиологич. анализ тузлука и определяли стойкость II против бомбажа. Установлено, что протеолиз, являющийся основным процессом при созревании, несколько задерживается при высоких дозировках сахара (5%), что подтверждается изменением показателя буферности II и в некоторых случаях органолептич. оценкой. Изменение кислотности, содержания летучих к-т и азота летучих оснований не зависит от кол-ва прибавляемого в II сахара. Исследованиями не подтверждено предположение о том, что сахар ускоряет созревание и способствует размягчению тканей. Отмечена тенденция к падению стойкости II при увеличении дозировки сахара от 0,1 до 1-1,4%. Дозировки сахара 1-1,5% способствуют образованию бомбажа. Оптимальной дозировкой сахара является 0,1%; с таким содержанием сахара обладают достаточной стойкостью и хорошими вкусовыми качествами. Высокие дозировки сахара (3-5%) повышают стойкость, но ухудшают вкус II, придавая им сладковатость.

**5Н141.** Об устойчивости синтетических красителей, применяемых при изготовлении рыбных колбас. Окамура Кадзухиро, Йокояма Масео. «Суйсан караку, Fish. Sci.», 1960, 2, № 3, 18-23 (японск.).

**5Н142.** Промышленное использование красных глубоководных креветок. 2. Hansen Poul. Industriel udnyttelse af den røde dybhavstje. 2. «Konserves», 1960, 18, № 5, 49-55 (датск.). — Обзор способов охлаждения и замораживания креветок, а также способов изготовления консервов из креветок и произ-ва муки из отходов переработки. Библ. 74 назв. Часть 1 РЖХим, 1960, № 24, 98634.

**5Н143.** Как мы осваиваем обработку табака в стандартные кипы до ферментации. Лежанин И. И. «Табак», 1960, № 3, 30-32. — Описана изготовленная на Алма-Атинском ферментационном з-де прессформа, которая обеспечивает многослойную обработку табака (Т) в кипы и значительно облегчает труд при прессовании Т; указано, что такие прессформы успешно используют в производящих хозяйствах, которые сдают на ферментационный з-д кипы с влажностью 17% для ароматич. и 18% для скелетных Т. Намечено весь урожай 1960 г. табаководческих хозяйств зоны Алма-Атинского з-да перевести на кипный метод обработки табака, что даст свыше 500 тыс. руб. экономии за год.

**5Н144.** Изменение внутренних напряжений в кипе в процессе ее фиксации после прессования. Бородинский В. П. «Табак», 1960, № 3, 32-35. — Проектирование нового прессового оборудования для листового табака (Т) требует выявления закономерностей из-



менения упругих сил  $T$  в процессе фиксации размеров табачной кисти. Исследованы с помощью гидравлич. датчика давления и манометра самописца МГ-410 изменения внутренних напряжений в кистях немедленно после прессования (в течение 2 мин.) и в процессе длительной фиксации размеров кист (72 часа). Формирование кист осуществляли как на винтовых, так и на кривошипных прессах. Были также проведены наблюдения над отдачей кист после их вторичного прессования. Плотность табака в кистях доводилась в конце прессования до  $300-400 \text{ кг/м}^3$ , а для кист вторичного прессования до  $330-490 \text{ кг/м}^3$ . Показано, что при прессовании  $T$  в кисте возникают упругие силы отдачи, которые резко падают в начале периода фиксации, и продолжают затем заметно уменьшаться в течение 6 час., что и определяет время необходимой фиксации запрессованных кист; после 6 час. выдержки уменьшение упругих сил отдачи незначительно. Кривые падения упругих сил отдачи для кист вторичного прессования подобны кривым для вновь сформированных кист, и такая же выдержка необходима и для кист вторичного прессования. Можно считать, что характер падения давления в прессованных табачных тюках аналогичен падению давления в кистях, и для тюков также необходима фиксация и выдержка в пресс-плитах.

Г. Диккер  
5Н145. Из опыта ферментации табака комбинированным режимом. Никитенко Ю. Р., Аполонц С. А. «Табак», 1960, № 3, 27—29.—Описан комбинированный режим ферментации (Ф) табака (Т), применяемый Краснодарской табачно-ферментационной ф-кой и заключающийся в том, что в первой фазе Ф т-ру воздуха быстро повышают до  $55-56^\circ$  (для низкокачественных и избыточно влажных Т до  $60^\circ$ ), при одновременном снижении относительной влажности воздуха до  $40-50\%$ ; когда т-ра табака достигает  $50^\circ$ , т-ру воздуха быстро снижают до  $35^\circ$  и при этой т-ре проводят вторую фазу Ф. В результате 2-летней работы установлено, что при комбинированном режиме Ф улучшаются физ. свойства и цвет табачного сырья, уменьшается на  $0,1-0,2\%$  образование фарматуры, отсутствует выпуск ферментированного Т повышенной влажности. Поэтому комбинированный режим Ф наиболее рационален. Продолжительность Ф (8—9 суток) и расход пара и электроэнергии при комбинированном и  $50^\circ$  режимах Ф почти одинаковы. Отмечено, что для очень влажных табаков применяется также предложенный Скибой метод Ф с подсушкой. Приводится описание этого метода.

Г. Диккер  
5Н146. О перепадах температуры и относительной влажности воздуха в ферментационной камере. Трубиных В. Ф. «Табак», 1960, № 3, 39—41.—Изменения в табаке в процессе ферментации (Ф) зависят от т-ры и относительной влажности воздуха (ф), омывающего табак, поэтому равномерность этих параметров по горизонтали и вертикали камер (К) имеет большое технологич. значение. Проведены наблюдения над т-рой и ф в 5 точках камеры Краснодарской табачно-ферментационной ф-ки, с применением дистанционных газовых термометров типа ТГ-410. Циклы Ф осуществляли по  $50^\circ$  режиму и комбинированному с внутрикамерным обогревом и без него. Найдено, что перепады т-р между отдельными точками К доходят до  $12-16^\circ$ , а перепады ф — до  $60\%$ . Особенно значительные перепады ф во время 3 фазы Ф, когда необходимо поддерживать повышенную ф воздуха в К, чтобы не допустить переувлажнения периферии тюков; большие перепады ф приводят к выпуску из К пересушенных тюков. Внутрикамерный обогрев повышает абс. размеры перепадов т-ры и ф, поэтому рекомендуют отказаться от установок калибраторов внутри К.

Г. Диккер  
5Н147. Еще раз по поводу комплексной схемы автоматического управления режимом ферментации табака по заранее заданной программе. Гребешков

И. С., Сливинский А. В. «Табак», 1960, № 3, 29—30.—В связи с дискуссией о целесообразности примененной Коганом (Кишиневская табачно-ферментационная ф-ка) комплексной схемы автоматич. управления режимом ферментации высказан ряд соображений в пользу этой схемы и оспариваются отмеченные (РЖ-Хим, 1960, № 2, 7021) отрицательные последствия прерывистой работы вентиляторов схемы Когана. Сообщается, что все ферментационные з-ды Молдавии применяют схему Когана, выдержавшую проверку практикой, и не только повышают качество ферментации, но и экономят тепло и электроэнергию.

Г. Диккер  
5Н148. Температуры горения сигарет, изготовленных из одного ботанического сорта табака и переход никотина в сигаретный дым. Kobashi Yusuke, Sakaguchi Soichi, Izawa Masao. Combustion temperatures of some unblended cigarettes and the transfer of nicotine into cigarette smoke. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 24, № 3, 274—277 (англ.).—Литературные данные о переходе в дым никотина, содержащегося в табаке (Т), противоречивы. Авторы прерывисто скуривали плотно и слабо набитые сигареты длиной 70 мм, изготовленные из одного ботанич. сорта Т (турецкого, Брайт, Берлей и местных японских). В каждом опыте скуривали 30 сигарет на длину 45 мм и выводили средние данные и пределы колебаний по следующим показателям: т-ра в зоне горения и влияние на нее влажности и веса сигарет; переход никотина в дым в процентах от его содержания в табаке; горючесть сигарет (по числу затяжек); pH Т и дыма. Показано, что изменения плотности набивки не сказываются на т-ре горения сигарет. Ботанич. сорт Т имеет некоторое влияние на т-ру горения, причем сорта Т располагаются в этом отношении, в следующей последовательности: Турецкий ( $846^\circ$ ), Брайт ( $844^\circ$ ), Намбу ( $832^\circ$ ), Берлей ( $812^\circ$ ) и местные японские ( $812^\circ$ ). Горючесть Т (по числу затяжек) колеблется значительно; она наименьшая у турецких Т и повышается в следующем порядке сортов: Брайт, Намбу, Матсукава, Дерума, Берлей. Это связано с повышенным содержанием высокополимерных в-в (углеводов, смол) в Т турецких и Брайт. Переход никотина в дым составляет  $15,8-18,4\%$  от его содержания в листе. Абс. содержание никотина в дыме (от 0,9 мг до 4,41 мг на скуриваемую сигарету) колеблется значительно в зависимости от исходного его содержания в Т, но в постоянном соотношении, которое можно выразить ф-лой:  $Y = 1,7 \cdot X$ , где  $X$  — содержание никотина в Т в процентах,  $Y$  — кол-во никотина, перешедшее в дым в мг на 1 г скуриваемого Т. Между величинами pH Т и дыма, а также т-рой зоны горения сигарет, с одной стороны, и переходом никотина в дым (в % от его содержания в Т), с другой стороны, не наблюдается закономерной зависимости.

Г. Диккер  
5Н149. Содержание оксиникотина при выкуривании сигарет. Pyriki C. Das Verhalten von Oxynikotin beim Verrauchen von Zigaretten. «Nahrung», 1960, 4, № 4, 310—323 (нем.; рез. англ., русск.).—Оксиникотин ( $C_{10}H_{14}N_2O$ ) (I), получаемый при окислении никотина (II)  $N_2O$ , привлек за последние годы внимание исследователей, когда в 1953 г. было доказано наличие I в ферментированных сигаретных табаках, причем было установлено, что токсичность I значительно меньше, чем никотина. Проведены опыты для выяснения, переходит ли I в дым сигарет при их выкуривании, и происходит ли в процессе пиролиза табака превращение I в II в главной и побочной струях дыма. Приведены описания методик подготовки материала и анализов. Для выделения и определения кол-ва I использованы органич. р-рители, а также отгонка водяным паром. Для выяснения возможности перехода I в дым сигарет, их специально обогащали I и сопоставляли состав их дыма с дымом сигарет, не обогащенных I. Установлено, что I не летуч при отгонке с водяным паром и в присутствии восстанавливающих в-в превращается в

II; при струе изружен; превраща струями же, соде ке конт 5Н150 ме. (II) acids in pan», 14 мерной тодами содержа 7 разл 14 амиа глутами ланой тронии идентич р-цию о- вует а- пролин вая к-т- ния сиг гарет, 1 ХимБХ 5Н151 Whiten pan», 1 ских с Дарума ция; с без пр ты дим волоки рате п ли сиг делаяи просен лектом Т в си вания, Т р-ра ч в о пепла (объем Матсу пепла следов Дарум безлиз вают 5Н152 ченно и т т-а сторо го. «Х рез. р ного и честве ясен лояния имеет чен м 5Н153 стве чески пипер (болг влия ния г ниях

II; при скуривании сигарет, обогащенных I, в главной струе их дыма, имевшей кислую р-цию, I не был обнаружен; в результате пиролиза значительная часть I превращается в II, и поэтому в главной и побочной струях дыма обогащенных сигарет, а также в их окурке, содержание II оказалось выше, чем в дыме и окурке контрольных сигарет.

Г. Диккер  
5N150. Свободные аминокислоты в сигаретном дыме. (II). Izawa Masao, Taki Motoo. Free amino acids in cigarette smoke. II. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, 23, № 3, 201—206 (англ.).—Методом двухмерной хроматографии на бумаге и колориметрич. методами определяли колич. свободные аминокислоты, содержащиеся в дыме 7 сигарет, приготовленных из 7 различных сортов табака. Установлено наличие 14 аминокислот ( $\alpha$ -аланина, пролина, глицина, валина, глутаминовой к-ты, глутамина,  $\beta$ -аланина,  $\gamma$ -аминомасляной к-ты, аспарагиновой к-ты, лейцина, орнитина, треонина, серина и фенилаланина), а также трех неидентифицированных в-в, дающих положительную р-цию с нингидрином. В наибольшем кол-ве присутствует  $\alpha$ -аланин (10,5—268,2  $\mu$  на 1 сигарету), затем идет пролин (5,5—25,1  $\mu$ ), глицин (4,7—22,5  $\mu$ ) и глутаминовая к-та (2,7—27,0  $\mu$ ). При добавлении при приготовлении сигарет к табаку глутамата, улучшающего вкус сигарет, 15% его переходило в дым. Сообщение I см. РИХ ХимБх, 1960, № 22, 31618.

А. Познанская  
5N151. Белизна сигарного пепла. Kanai Isao. Whiteness of cigarette ash. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1960, 24, № 4, Suppl., 405—412 (англ.).—Из японских сортов табака (Т) Брайт, Берлей, Матсукава и Дарума, Т Брайт из США и восточный Измир из Турции; сигаретной бумаги из льна, конопил или рами, без примеси древесной целлюлозы изготавливали сигареты длиной 70 мм (из отдельных сортов Т) при ширине волокна 0,6 мм, скуривали их самотлением и на аппарате при непрерывной и прерывистой затяжке; сжигали сигареты на длину 40 мм, первые 10 мм пепла отделяли, а остальные 30 мм высушивали, измельчали, просеивали и определяли их белизну с помощью рефлектометра. Исследовали влияние на цвет пепла: веса Т в сигаретах, исходной их влажности, условий скуривания, хим. состава пепла и предварительной пропитки Т р-рами неорганич. солей (KCl, MgCl<sub>2</sub>). Установлено, что в сигаретах, изготовленных из Т Брайт, на белизну пепла влияют вес Т в сигаретах и условия их сгорания (объем и частота затяжек); для сигарет из Т Берлей, Матсукава и Дарума эта связь отсутствует. Белизна пепла снижается в зависимости от сорта Т в такой последовательности: Брайт, Измир, Матсукава, Берлей, Дарума. Состав и кол-во неорганич. в-в в Т изменяют белизну пепла, колебания влажности сигарет не оказывают заметного влияния.

Г. Диккер  
5N152. О цвете перца сорта Горюглед и цвете полученного из него молотого красного перца. Димов Димитър, Павлов Георги. По вопросу за цвета на «горюгледа» и на мления червен пипер, получен от него. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 4, 15—18, 71, 72 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Цвет молотого красного перца имеет решающее значение при оценке качества продукта. Проведено исследование с целью выяснения, при какой степени зрелости и при каких условиях хранения, сушки и т. д. перец сорта Горюглед имеет лучший цвет и, следовательно, может быть получен молотый красный перец наилучшего цвета.

По резюме авторов  
5N153. Технологические наблюдения при производстве молотого красного перца. Ботев Г. Технологически наблюдения при производството на мля червен пипер. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 4, 24—28, 71, 72 (болг.; рез. русск., франц., англ., нем.).—Рассмотрено влияние условий (продолжительность и способ хранения перца в связках на воздухе, в складских помещениях и т. д.), при которых протекает процесс биохим.

созревания, на качеств. показатели (цвет, вкус, запах и аромат) молотого красного перца. Г. Джиладжарова

5N154. Влияние некоторых факторов на охлаждение пищевых продуктов. Moragne Lenora, Longree Karla, White James C. The effect of some selected factors on the cooling of food under refrigeration. «J. Milk and Food Technol.», 1960, 23, № 5, 142—150 (англ.).—Исследовали влияние на т-ру холодильника и на продолжительность охлаждения в нем белого соуса следующих факторов: а) неподвижного или циркулирующего воздуха; б) загрузки холодильника различными кол-вами охлаждаемого продукта (30, 60 и 120 л); в) различного распределения нагрузки (в 4 или 8 отдельных емкостей) и г) начальной т-ры охлаждаемого продукта (60 и 27°). Приведены статистические обработанные результаты, характеризующие влияние этих факторов.

С. С.  
5N155. Токсикология химических веществ, добавляемых в пищевые продукты. Bondi Roberto. La tossicologia degli additivi chimici intenzionali, più comuni, degli alimenti. «Riv. ital. igiene», 1960, 20, № 1—4, 70—109 (итал.; рез. англ.).—Обзор. Рассмотрена токсичность синтетич. сладких в-в (дульцин, сахарин, цикламат и др.), антиокислителей, консервантов, эмульгаторов, а также меди и ее солей. Изучены данные о токсичности и канцерогенности некоторых синтетич. красителей, в частности азокрасителей. Библ. 122 назв.

А. П.  
5N156. Определение пищевых красителей при помощи распределительной хроматографии на бумаге. Sadini Vittorio. Cromatografia di partizione su carta di coloranti per uso alimentare. «Rassegna chim.», 1960, 12, № 3, 17—26 (итал.).

5N157. Новые пути в упаковке пищевых продуктов. Heihn Walther. Újutak az élelmiszer-csomagolásban. «Élelm. ipar», 1960, 14, №8-9, 234—241. «Hozzájárulások», 241—242 (венг.).

5N158. Современная упаковка в зависимости от физико-химических свойств пищевых продуктов. Teflegdy Kovács László, Szilas Elemérné. A korszerű csomagolástechnika egyes élelmiszerkéimiai vonatkozásai. «Élelm. ipar», 1960, 14, № 7, 193—198 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Изложены цель и функции современной упаковки пищевых продуктов. Приведены результаты опытов по упаковке мяса, жареного кофе, растительного масла, молока и других продуктов, показавшие необходимость исследования динамики процессов, происходящих в продуктах до момента их упаковки. Даны ф-лы для определения оптимальных условий хранения продуктов с учетом их физ.-хим. свойств.

В. Гурни  
5N159. Состояние производства упаковочных материалов для пищевых продуктов. Тодани Тацую, Маэсига Сидзукико. «Кобунси», 1960, 9, № 3, 168—172, 187 (японск.).

5N160. Закатка банок. Savary Marcel. Le ser-tissage. «Rev. conserve France et Outre-mer», 1960, 15, № 4, 43—44, 47—48 (франц.).

5N161. Коррозия белой жести в консервной промышленности. Gyöns Károly. A fehérlemez korróziója a konzerviparban. «Konzerv-és paprikaipar», 1960, márc.-ápr., 72—74 (венг.; рез. русск., нем.).—Рассмотрены вредные изменения продуктов под действием металлов, растворимых в них. Указаны меры защиты от коррозии под действием H<sub>2</sub>S, выделяющегося из пищевых продуктов.

М. Мяздриков  
5N162. О новом способе автоматической мойки бутылок. Raab Günther. Über eine neuartige Methode der automatischen Flaschenreinigung. «Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew.», 1960, 14, № 7-8, 71—73 (нем.; рез. англ., франц.).—Описан наиболее эффективный и экономичный способ мойки молочных и пивных бутылок с применением NaOH в сочетании с Hexatren F (диперат, состоящий из полисликатов и высококонденсиро-

важных фосфатов). Обсуждены преимущества применения Siliphos W, а также вопросы дезинфекции посуды.  
Г. Джилавдарова

**5Н163.** Производство пищевых продуктов с медом. Состав, рецептура приготовления, технология, регламентация, законодательство, методы анализа. Pail-lon Pierre. La fabrication des produits alimentaires au miel, formules, recettes de fabrication, tours de main, réglementation, jurisprudence, analyses. Paris, Girardot et Cie, 1960, 238 p., ill., 24 NFr. (франц.)

**5Н164.** 15-й Международный конгресс по молоку. Том 1. Секция 1—2. XV International Dairy Congress. Vol. I. Sec. Ist—2nd. London, 1959, XX, 549 pp., ill. (англ.)

**5Н165.** Получение молока и его переработка. Jud-kins Henry F., Keener Harry A. Milk production and processing. New York, John Wiley and Sons; London, Chapman and Hall, 1960, VIII, 452 pp., ill., 64 sh. (англ.)

**5Н166.** Бродильные камеры для брожения теста. Магусика Кахэй. [Саврицу сэйка кабусики кай-ся]. Японск. пат. 2091, 3.04.57.—Патентуется круглая механизированная камера для брожения теста, имеющая подвод тепла и пара. Тесто транспортируется в камере по роллангам в этажерках, снабженных полками.

**5Н167.** Способ производства мучных изделий, обладающих привкусом сыра. Ziegler Homer F., Jr., Watson John T., Seeley Robert D. Method for producing cheese flavored baked goods. [Anheuser-Buch, Inc.]. Пат. США 2920965, 12.01.60.—Для изготовления мучных изделий с длительно сохраняющимся в них после выпечки специфич. привкусом сыра в тесто (вместо обычно добавляемого в сравнительно больших кол-вах сыра) добавляют дрожжевую вытяжку в кол-ве 2—6% от веса муки, состоящую из продуктов автолиза или ферментативного гидролиза дрожжей. Из полученного теста при т-ре, способствующей образованию корки (при  $\sim 177-288^\circ$ ), выпекают изделия, снижая при этом их влажность до  $<45\%$ . Пример. Тесто для пирожков приготавливают по рецептуре (в вес. ч.): муки 300; шортенинга 200; соли 6; воды  $\sim 90$ ; вытяжки 18. Смешивают муку, соль и вытяжку,  $\frac{2}{3}$  этой смеси в течение 1 мин. перемешивают при малой скорости с шортенингом, прибавляют остальную муку и перемешивают еще 1 мин., после чего добавляют воду и месят в течение 1,5 мин.

**5Н168.** Усовершенствование методов и аппаратуры для непрерывного производства тоффи, карамели или подобных кондитерских изделий. Cameron Alastair, Short George. Improvements in methods of and apparatus for the continuous production of toffee, caramel or like sweetstuffs. [George W. Horner and Co. Ltd.]. Англ. пат. 832376, 6.04.60.—В непрерывнодействующую месилку одновременно подаются ингредиенты основной смеси (глюкоза, сахар, жир), при нагревании перемешиваются с молоком, подаваемым в регулируемых кол-вах. Непрерывный поток смеси уваривается; уваренная масса поступает непрерывным слоем на ленту конвейера, охлаждается и режется. Месилка может быть применена 2 типов: стационарный барабан с перемешивающим приспособлением и с подогревом электрич. элементами сопротивления или паром, проходящим через пустотелый вал. Второй тип месилки — статор с паровой рубашкой, разделенный на круглые секции с внутренними выступами и с перемешивающим приспособлением,двигающимся вокруг выступов попеременно под углом и продольно. Варочный аппарат того же устройства, что и месилка. Охлаждают массу на 2-ленточном транспортере из нержавеющей стали с приспособлением для верхнего и нижнего охлаждения. Приведена примерная схема установок. Сахар

и глюкоза поступают в размолотом виде. Установлены автоматич. дозаторы (весовые) для жидкостей, подающие с интервалом в несколько секунд. Сахар подается автоматически порциями определенного веса с помощью больших интервалами. Для основной смеси глюкоза, сахар, пальмовый жир подаются в пропорции 40:26:12 со скоростью  $\sim 2$  т в час; для тоффи лучшего качества 40:26:18 со скоростью 1,5 т в час. Молоко подается дозатором в соответствующей пропорции к основной массе. В месилке смесь подогревается до  $80^\circ$ ; в варочном котле уваривается до т-ры кипения  $124,0-127^\circ$ . На охлаждающем транспортере ширина пласта до 686 мм, толщина от 9,5 до 25 мм.

**5Н169.** Метод производства шоколада высокой питательности. Отаки Синсиро. Японск. пат. 9984, 11.11.59.—Растирают 1 кг шоколада, 1 кг сахара и 1 кг масла кокосового ореха, добавляют смесь 1,2 кг  $\text{CaCO}_3$ , измельченного в коллоидной мельнице с 1 кг воды, добавляют 400 г сахара, 400 г обезжиренного молока, еще 1 л воды, вторично растирают, добавляют ароматич. в-ва и формируют при  $\sim 28^\circ$ . В 1 г готового продукта содержится  $\sim 95$  мг чистого кальция.

**5Н170.** Метод производства шоколадных изделий, содержащих жирорастворимые витамины. Отаки Синсабуро. Японск. пат. 4789, 9.06.59.—Простой или молочный шоколад превращают распылением в холодильной камере в твердое порошкообразное состояние (состав I). Одновременно смешивают жир, содержащий растворимые в жире витамины (А, Д, Е), целное или обезжиренное коровье молоко, казеин, желатину и эмульгируют, эмульсией отверждают, получая порошок (состав II), полученные составы (I, II) смешивают и применяют для изготовления шоколадных конфет методом формирования под давлением. При изготовлении шоколада можно также добавлять витамины В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и другие, кальций и другие минер. вещества.

**5Н171.** Метод непрерывного производства начинки для шоколадных конфет. Уэда Йосидзо. [Пайн сэйка кабусики кайся]. Японск. пат. 2891, 29.03.60.—Шоколадная масса, предварительно нагретая до  $40^\circ$ , поршнем насосом подается по длинной конусной трубке, у выхода из которой установлены под углом друг к другу два спаренных вращающихся конусообразных ролика, нагретых до  $100^\circ$ , которые формируют трубку из вязкого продукта, заполняемую шоколадной массой. При дальнейшем продвижении заполненная трубка поступает на две спаренные звездочки, имеющие гнезда, соответствующие форме конфет, и выступы, которыми трубка пережимается и режется на определенную длину. Далее нарезанные конфеты с шоколадной начинкой поступают в охлаждающую камеру. Приведена схема устройства.

**5Н172.** Рецептура и способ приготовления пищевых студней на основе альгинатов. Gibson Kenneth F. Algin gel compositions and method. [Kelco Co.]. Пат. США 2918375, 22.12.59.—Патентуется рецептура и способ приготовления студней (С) для приготовления желе из десертных продуктов (ДП) без нагревания, с применением альгинатов в качестве студнеобразователей. Стойкая при хранении относительно негигроскопичная сухая смесь в мелкой расфасовке предназначена для домашнего приготовления ДП. В качестве основного компонента С содержит водорастворимые  $\text{NH}_4$ -, К-, Na-альгинаты или же альгинаты, связанные с органич. соединениями, напр. — с ди- или три-аваоламином, анилином и др. В случае применения Na-альгината он должен содержать Са-солей  $\sim 0,5\%$  (в пересчете на СаО). Второй компонент — нерастворимая или мало растворимая соль (предпочтительно Са-соль), катион которой вызывает образование геля альгината. Этим компонентом может быть  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{H}_3\text{O}_6$ ; соли других щел.-зем. металлов (за исключением Mg, который образует с альгиновой к-той растворимые соединения). Третий компонент представляет собой соль

щел. мет. Эта соль студнеобразоват. фосфат (предпочтительно подкисленная) в водн. р-р. На-альги-фумаров. воды 473 в холодно-

**5Н173.** пасты. Р. 17.10.59.—пускают перчаток фильтру-мер. И. 400 г ма-большое бикарбон-большое Продольн-охлажда-После о-результате красной (по объ-получае-**5Н174.** leslav techniq-Пат. СШ-ботки м-ходной продукт-паху, в му спосо-моражки тем их <38 м-4—5 ч-делах ш-щей С-духа у-нареза-Х 35 × оставл-куски. в супи-скоро-4,25 ч-10, сту-обработ-дупт п-приятн-и знач-МКО, или с-минут-жей М-чение

**5Н175.** Оку-тенту-произ-пает-сока-вааетс-



ановлены  
й, подаю-  
подается  
е несколь-  
си глюци-  
рици 40;  
лучшего  
е. Молоко  
порции к  
ся до 80°;  
ия 124,0—  
пласта до  
уравлева  
сокой пи-  
тат. 9984,  
ра и 1 кг  
к СаСО<sub>3</sub>,  
воды, до-  
тока, еще  
прометич.  
дукта со-  
Жмакин  
изделий,  
О гаки  
стой или  
в холо-  
остояние  
ержащий  
ное или  
атину и  
порошок  
тивую и  
нфет ме-  
говления  
В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и  
Жмакин  
начинки  
ийн сой-  
Шоко-  
поршне-  
трубе,  
Друг к  
бразных  
рубку на  
массой.  
убка по-  
гнеда,  
оторыми  
ую дли-  
начин-  
ивведе-  
Жмакин  
ищевых  
eth F.  
ат США  
соб про-  
десерт-  
енением  
Стойкая  
сухая  
для до-  
го ком-  
На-аль-  
соеди-  
анили-  
он дол-  
а СаО).  
раство-  
роторой  
мпонен-  
С, Н, О;  
тем Mg,  
мие со-  
ой соль

шел. металла и к-ты (напр., лимонной, фосфорной). Эта соль играет роль агента, замедляющего процесс студнеобразования. Наиболее пригоден Na-гексаметафосфат (калгон). Четвертый компонент — фумаровая (предпочтительно) или адипиновая к-та в качестве подкисляющего агента, не обладающего гигроскопичностью. Соотношение кол-в компонентов может варьировать в зависимости от состава солей применяемой воды. Примерная рецептура С (в вес. ч.): сахара 100°, Na-альгината 4, Na-гексаметафосфата 3, Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1, фумаровой к-ты 2, красителя и отдушки по желанию, воды 473. Для приготовления ДП сухую С растворяют в холодной воде за 10 мин. до употребления.

Л. Сосновский

**5Н173. Получение томатного пюре или томатной пасты.** Накамура Токумацу. Японск. пат. 9339, 17.10.59.—Томаты измельчают, удаляют кожу и пропускают через фильтр, разделяя на две фазы. Сок подвергают сгущению. В мякоть вводят щел. краситель, фильтруют и смешивают со сгущенным соком. Пример. Измельчают 500 г томатов, удаляют кожу и 400 г массы пропускают через матерчатый фильтр. Небольшое кол-во отжатой мякоти диспергируют в р-ре бикарбоната натрия при pH 7,5, затем добавляют небольшое кол-во эритрозина и нагревают до кипения. Продолжая нагревание, добавляют лимонную к-ту, охлаждают и доводят pH до 2,7, закрепляя окраску. После охлаждения фильтруют и промывают водой, в результате чего получают 10 г мякоти, окрашенной в красный цвет. Отдельно томатный сок сгущают в 7 раз (по объему), добавляют к нему окрашенную мякоть и получают 60 г томатной пасты.

Ю. Жмакин

**5Н174. Способ получения новых продуктов из кокосового ореха.** Earle Ernest L., Sienkiewicz Boleslaw, Stone Lawrence H. Coconut products and technique for producing the same. [General Foods Corp]. Пат. США 2917389, 15.12.59.—Запатентован способ обработки мякоти кокосового ореха (МКО) с высокой исходной влажностью (В), обеспечивающий получение продукта с хорошими качествами показателями (по В, запаху, вкусу, внешнему виду и сохранности). По этому способу небольшие куски свежей МКО медленно замораживают при т-ре в пределах —6,7 до —40°, а затем их подвергают сушке (С) в слоях (толщиной <38 мм) током горячего воздуха (60—70°) в течение 4—5 час. Замораживание можно вести при т-ре в пределах —34,4 до —40° в течение 16—24 час. с последующей С замороженных кусков МКО током горячего воздуха указанной т-ры (скорость тока воздуха у поверхности слоев 30,4—152 м/мин.). Пример. Свежую МКО нарезанную небольшими кусками размером 6,35 × 35 × 12,7 мм с В ~ 50%, помещали в холодильник и оставляли на 24 часа при т-ре —34,4°. Замороженные куски МКО затем укладывали слоями толщиной 38 мм в сушилку и пропускали ток горячего воздуха (77°) со скоростью у поверхности слоев в 45,6 м/мин в течение 4,25 часа. В в процессе С составила (в %): через 1 час 10, спустя 4 часа 1,3, а по окончании С 0,95. При этой обработке был получен хрустящий бесжировый продукт плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> с очень хорошей текстурой, приятным запахом, характерным сладковатым вкусом и значительно лучшей сохранностью в сравнении с МКО, подвергнутой обычной С. При смешивании с водой или сладким водн. р-ром можно было через несколько минут получить продукт, совершенно сходный со свежей МКО с В до 50% (чего нельзя достичь даже в течение нескольких часов в случае обычной С). Г. Фрид

**5Н175. Смесь для фальсификации сливок.** Окумура Кийси. Японск. пат. 3036, 21.05.57.—Патентуется измельчающее устройство с фильтром для произ-ва соков с мякотью. Измельчаемое сырье поступает в сетчатый фильтрующий стакан для отделения сока при отсасывании. Измельченная мякоть смешивается с соком.

Ю. Жмакин

**5Н176. Обогащенное кальцием молоко.** Bauer Clifford D., Marks Robert M., Bernardoni Edwin A. Calcium enriched milk. [The Borden Co.]. Пат. США 2871123, 27.01.59.—Патентуется состав и способ изготовления молока, обогащенного кальцием, для детского питания. В восстановленное сухое обезжиренное молоко или разб. сгущенное стерилизованное молоко вносят тонкий порошок нерастворимого Са-карбоната, не менее половины которого имеет частицы размером < 5 м, в кол-ве, обеспечивающем отношение Са:Р в смеси 1,5—2:1 и экстракт каррагена в кол-ве 0,02—0,1% от веса смеси в качестве стабилизатора эмульсии; устанавливают pH смеси в пределах 6—7 добавлением р-ра серной, соляной или фосфорной к-ты или гидратов окиси, карбонатов или бикарбонатов натрия или калия. Смесь нагревают до т-ры не ниже 63°, но ниже т-ры свертывания белка, для активного взаимодействия молочного белка и каррагена с Са-карбонатом поддерживают эту т-ру до повышения вязкости смеси при т-ре ~ 20° на 10—40% (~ 30 мин.), после чего смесь охлаждают. Карбонат кальция в готовом продукте не осаждается; при нагревании продукта до 119,5° в течение 18 мин. белок не свертывается. Пример. Рецептура (в %): сухое обезжиренное молоко 14, кукурузная патока 4,5, кокосовое масло 3, говяжий жир (без стеарина) 3,5, лецитин 0,40, Са-карбонат 0,15, карраген (торговая марка Sea-Kem № 2) 0,045, остальное вода. В смесительном двухступенном котле нагревают большую часть воды до 60° и вносят при непрерывном перемешивании последовательно сухое обезжиренное молоко; нагретую предварительно до 60° смесь масла, жира и лецитина; предварительно смешанный с остальной частью воды Са-карбонат и, наконец, смесь экстракта каррагена с кукурузной патокой. После тщательного перемешивания смесь гомогенизируют при 60°, охлаждают, разливают в жестяные банки, которые закрывают и стерилизуют в автоклаве. Через 12 мин. т-ра в автоклаве достигает 119,5°, ее поддерживают еще 18 мин., после чего продукт охлаждают. Вязкость продукта повысилась в одном случае от нагревания с 29 до 41 снуаз. Перед розливом в охлажд. смесь обычно добавляют витамины, метионин и соли железа. Для употребления продукт разбавляют равным кол-вом воды. Конечный продукт имеет нормальную вязкость.

М. Бенсон

**5Н177. Приспособление для снижения кислотности молока электрическим током в непрерывном процессе.** Sujak Stefan, Lempke Aleksander, Szlag Franciszek. Urządzenie do odkwaszania mleka prądem elektrycznym w sposób ciągły. [Skarb Państwa (Ministerstwo Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego Centralny Zarząd Przemysłu Mleczarskiego)]. Польск. пат. 38898, 30.05.56.—В патенте дано устройство приспособления, его характеристика, схема и режим работы.

З. Фабинский

**5Н178. Способ изготовления молочных продуктов.** Verfahren zur Herstellung von Milchprodukten. [Adam Schmidt-Burbach]. Австр. пат. 199044, 11.08.58.—Патентуется способ приготовления кисломолочных продуктов. Для заквашивания молока применяют *Lactobacillus acidophilus*, обладающие свойствами кишечной микрофлоры (сбраживание мальтозы, резистентность в отношении индола, скатола, фенола, желчнокислых солей, окрашиваемость по Грамму); сохраняют их при культивировании в молоке с надлежащими добавками, в частности с добавлением желчи. *Lactobacillus acidophilus* и (или) *Bact. bifidum* культивируют в симбиозе с а) молочными дрожжами или *Torulopsis* и (или) рамами *Oospora*, б) стрептококками, выделенными из тота (финское тягучее молоко), в) пропионовокислыми бактериями; симбиоз может проводиться с одним или многими из перечисленных штаммов. К молоку добавляют малые кол-ва хлористого кобальта, витаминов и стимуляторов роста. Пример. Штаммы *Acidophilus*

из слизистой оболочки кишечника выращивали на кровяном или томатном агаре; рост бактерий группы кишечной палочки на этом агаре подавляли стрептомицином или поливалентным бактериофагом кишечной палочки, после чего проверяли их биологич. свойства. Штаммы, обладающие свойствами кишечной микрофлоры, культивировали в молоке, содержащем желчь и (или) ароматич. соединения (напр., фенол) в повышающихся конц-ях. Культивированные таким образом штаммы сохраняли биологич. свойства кишечной микрофлоры при длительном сквашивании молока. Отобранные штаммы *Acidophilus* выращивали в симбиозе со стрептококком, выделенным из тэтта, и потом вносили в молоко. Кол-во закваски составляло 5%, т-ра заквашивания 39°. Симбиоз позволяет провести сквашивание молока не более чем за 90 мин. При добавлении к симбиозу *Acidophilus* и стрептококков из тэтта дрожжей (молочных или *Torulopsis* вместе с *Oospora*) возможно образование дополнительного кол-ва витаминов, в частности витаминов комплекса В, а также улучшается вкус продукта благодаря образованию  $CO_2$  и спирта. *Torulopsis* и *Oospora*, кроме того, способствуют повышению стойкости культуры сроком до 4 месяцев. Культивирование *Acidophilus* и стрептококков из тэтта в сочетании с проционовокислыми бактериями в присутствии следов Со-хлорида способствует обогащению продукта витамином  $B_{12}$ . При выращивании *Lactobacillus bifidus* в молоке в симбиозе с проционовокислыми бактериями кол-во закваски составляло 5%, т-ра 38°.

**5Н179.** Способ приготовления закваски из соевого творога. Хирано Тамоцу, Ватанабэ Юкио. [Сёва якухин како кабусики кайся]. Японск. пат. 5029, 16.07.57.—Соевый творог инокулируют *Mucor praini* sp., помещают в спирт. р-р, выдерживают до созревания и используют при приготовлении простокваш. Плесень выращивают по методу глубинного культивирования. Культуральную среду перед нанесением на творог доводят до pH 2—3. Повышенная кислотность среды предупреждает развитие других микроорганизмов. Пример. Для выращивания *Mucor praini* sp. готовят среду следующего состава (в %): глюкоза 5, соевый жмых 1, сульфат аммония 0,5, фосфат калия 0,1, сульфат магния 0,05, хлорид калия 0,05, сульфат железа 0,001. 500 мл среды разливают в 5 сосудов по 100 мл и стерилизуют в течение 30 мин. После охлаждения высевают *Mucor praini* sp. и придают сосуду каталитическое движение (амплитуда 7 см, 140 циклов в 1 мин.). Через 40—50 час. pH снижается до 2—3, выращивание плесени прекращают, жидкость наносят на всю поверхность бруска бобового творога и закладывают его в термостат, где выдерживают 50 час. при 10—20°.

**5Н180.** Способ производства сгущенного молока и других подобных продуктов в жестяных банках. Pech Allison E. Method of preparing evaporated milk and like products for preservation in sealed containers. [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2892723, 30.06.59.—Патентуется способ непрерывной высокотемпературной кратковременной стерилизации сгущенного молока в жестяных банках или в потоке с последующим асептич. розливом в жестяные банки; получают достаточно стерильный продукт с миним. изменением цвета и вкуса, нормальной вязкостью и стойкостью при длительном хранении. Сгущенное молоко в герметичной жестяной таре нагревают до 121—125,5° в течение периода, обеспечивающего достаточную степень стерильности, быстро охлаждают до 113—100°, выдерживают при этой т-ре короткое время до появления первых мелких комочков выпавшего белка и быстро охлаждают до т-ры ниже 100°, причем длительность стерилизационного нагрева определяют с учетом стерилизационного эффекта последующей выдержки при т-ре выше 100°. Аналогичным способом сте-

рилизируют сгущенное молоко в потоке с асептич. розливом охлажд. стерилизованного молока. Вариант 1. После стерилизационного нагрева сгущенное молоко быстро охлаждают до т-ры, исключаяющей образование комочков белка, разливают асептически в банки, нагревают до 100—113°, до начала образования комочков и быстро охлаждают до т-ры ниже 100°. Вариант 2 (для молока с очень низкой теплоустойчивостью). После стерилизационного нагрева сгущенное молоко охлаждают до 113—100°, немедленно, до появления комочков белка, вносят стабилизатор, напр., диатрийфосфат, для повышения теплоустойчивости продукта, выдерживают при этой т-ре до появления крупинки, быстро охлаждают до т-ры ниже 100° и асептически разливают.

**5Н181.** Сушка молока методом сублимации. Leviton Abraham. Process for freeze-drying of milk. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2885788, 12.05.59.—Патентуется способ сушки молока сублимацией, отличающийся многократным контактом охлажд. поверхности (т-ра ниже —30°) с жидким молоком до образования на этой поверхности многослойной пленки замороженного молока толщиной ~1—3 мм. Пленку нагревают в вакууме при остаточном давл. < 1 мм рт. ст. до т-ры, недостаточной для оттаивания пленки, но достаточной для испарения влаги. Этот процесс повторяют до образования пористого слоя сухого молока.

**5Н182.** Состав для эмульгирования и стабилизации смеси для мороженого и способ улучшения качества мороженого. Harrison Norman S. Emulsifying and stabilizing composition for frozen confections and method of improving frozen confections. [Norman Harrison Corp.]. Пат. США 2853391, 23.09.58.—Для улучшения качества смесей для мороженого, подвергаемых пастеризации и старению, и качества конечного продукта в смесь в начале пастеризации, в дополнение к обычному стабилизатору, добавляют эмульгатор—эфир жирной к-ты и глицероля, глицерина, сорбита или сорбитана в кол-ве 0,01—0,1% от веса смеси и полифосфат цел. металла, напр. На-триполифосфат или тетраатрийпирофосфат в кол-ве 0,025—0,35% по весу. Комбинированное действие эмульгаторов и полифосфатов на белок и соли молока обеспечивает лучшую взбиваемость смеси; лучшую структуру мороженого; более быстрое замораживание; более сухой вид мороженого; большую плотность его, позволяющую удаление из фризера при более высокой т-ре с экономией холода; экономию стабилизатора. Пример. Для приготовления 1362 кг смеси, содержащей (в %) 12 растительного жира, 16 сахара, 11 сухого обезжиренного остатка, 0,25 тетраатрийпирофосфата, 0,06 моностеарата глицерина и 0,25 желатинны, требуются следующие компоненты (в кг): 163,4 жира; 149,8 сухого обезжиренного молока распылительной сушки; 54,5 кукурузной патоки, 163,4 тростникового сахара; 3,4 тетраатрийпирофосфата; 0,82 моностеарата глицерина, 3,4 желатинны; 823,28 воды. В ванну для пастеризации смеси вливают воду, нагревают до 38°, вносят желатину при перемешивании, затем остальные компоненты, кроме жира, повышают т-ру до 74°, и добавляют жир, подерживают эту т-ру 30 мин. при перемешивании, гомогенизируют при 170 атм, охлаждают до 4,5°, выдерживают 4 часа для старения, вносят ванилин и краситель и замораживают.

**5Н183.** Способ отделения масляного зерна и пахты при непрерывном производстве масла и оборудования для этого процесса.—Precédé de séparation des grains de beurre et du babeurre dans la fabrication continue du beurre et dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé. [Soc. d'Equipement Industriels et Laitiers, Walter Joseph Sidler]. Франц. пат. 1156904, 22.05.58.—В маслоизготовителях непрерывного действия типа

Фритц а  
сится с  
ния фаз  
зависим  
рудоват  
предста  
присоед  
состоит  
ляется  
ними д  
нии ски  
зано с  
кальной  
полюй  
осью (м  
низмом.  
площад  
ся одно  
зерна м  
в котор  
соте жи  
хода че  
а сильн  
мераци  
верхнос  
Скорост  
ментал  
жанием  
5Н184  
дуктов.  
е. Che  
ducts L  
став и  
ке для  
среды  
частнос  
получе  
молочн  
лой ка  
жания  
нообме  
молоко  
локу с  
рузных  
и дина  
сушат,  
пую 2  
и зате  
напр.  
и зате  
напр.  
смолу  
3 л/ми  
2%—но  
гда во  
ху про  
натра,  
лонны  
ного м  
рали п  
после  
содери  
Осталь  
ция 90  
предва  
лонне.  
тентуе  
их осн  
воксис  
нах в  
фагам  
5Н18  
Robe  
Jame  
Produ  
туется

тич. роз-  
и а н т.  
молоко  
образова-  
в банки,  
я комоч-  
Вар-  
устойчи-  
ущее  
до появ-  
и, ди-  
ости про-  
и кру-  
и асепти-  
и. Бенсон  
и. Levi  
of milk  
the Secre-  
59.—Па-  
отлича-  
поверхно-  
образова-  
ки замо-  
нагре-  
м рт. ст.  
и, но до-  
с повто-  
молока.  
равная  
лизации  
качества  
ing and  
and me-  
Harrison  
учения  
и пасте-  
продукта  
к обыч-  
—эфир  
или сор-  
и фосфат  
тетранат-  
и. Комби-  
фатов на  
взбивае-  
о; более  
оженого;  
ение на  
холода;  
готовле-  
тельного  
остатка.  
ата гли-  
и ком-  
езжирен-  
куруаной  
анатрий-  
4 желати-  
и смеси  
ину при  
и, кроме  
кир, под-  
ания, го-  
и, выдер-  
и краси-  
и. Бенсон  
и пах-  
орудова-  
tion des  
con-  
œuvre de  
Laitiers.  
2.05.58.—  
ия типа

Фритц значительная часть мелких частиц масла уносится с пахтой. Основной причиной плохого разделения фаз является незначительная разница в уд. весе, зависящая от размеров зерен масла. Патентуемое оборудование для отделения масляного зерна и пахты представляет собой открытую в верхней части камеру, присоединенную к сбивальной части аппарата. Камера состоит из двух отделений, между которыми закрепляется фильтрующая ткань с отверстиями, достаточными для задержания масляных зерен при фильтровании сквозь нее пахты. Нижнее отделение камеры связано с сифоном, расположенным параллельно вертикальной стенке камеры. Через дно камеры проходит полный цилиндр с помещенной в нем вертикальной осью (мешалка), приводимой в движение спец. механизмом. На дне камеры параллельно фильтрующей площадке, на которой закреплены диски, вращающиеся одновременно с осью. Пахта, содержащая мелкие зерна масла, поступает в камеру, а оттуда в сифон, в котором устанавливается постоянный уровень на высоте жидкости в сбивальном цилиндре. Пахта, проходя через сетку, оставляет на ней масляные зерна, а сильное перемешивание жидкости способствует агломерации зерен, отрыву их от сетки и подъему на поверхность пахты, где они подхватываются шнеком. Скорость вращения мешалки устанавливается экпериментально в соответствии с вязкостью пахты и содержанием в ней масла.

5Н184. Производство сыра и других молочных продуктов. Reiter Bruno, Scott Maurice Lidstone. Cheese manufacture and the like. [Fisons Milk Products Ltd]. Англ. пат. 804647, 19.11.58.—Патентуется состав и способ произ-ва молочного препарата в порошке для приготовления факторезистентной питательной среды для культур молочнокислых стрептококков, в частности *Str. lactis* и *Str. cremoris*, используемых для получения заквасок в произ-ве сыра, масла и кисломолочных продуктов. Молоко обрабатывают слабосильной катионообменной смолой для уменьшения содержания кальция в молоке  $< 20 \text{ мг/л}$ ; буферность катионообменной смолы устанавливают с расчетом, чтобы молоко после обработки смолкой имело рН  $\sim 7,0$ . К молоку с пониженным содержанием Са добавляют кукурузный экстракт, ферментативный гидролизат казеина и диатригидроксиаминотетраацетат и затем молоко сушат. Пример. Ионнообменную колонну, содержащую 27,25 кг Zeo-Karb 226, промывали теплой водой и затем пропускали 40,5 л горячего р-ра детергента, напр. Lissapol, и опять промывали водой. Затем через смолу пропускали 45 л 10%-ного р-ра HCl со скоростью 3 л/мин с последующей двукратной промывкой 40,5 л 2%-ного р-ра HCl. Свободную к-ту удаляли водой и, когда вода в колонке была вровень со слоем смолы, сверху пропускали 40,5 л р-ра, содержащего 2,72 кг едкого натра, со скоростью 3,38 л/мин. После промывания колонны водой через нее пропускали 450 л обезжиренного молока (рН 6,6) со скоростью 4,5 л/мин и собирали порциями по 45 л. Среднее значение рН молока после обработки катионообменной смолкой 7,1, среднее содержание кальция в первых 270 л молока  $< 9 \text{ мг/л}$ . Остальные 180 л молока со средним содержанием кальция 96 мг/л подвергались вторичному ионнообмену в предварительно восстановленной к-той и щелочью колонне. Молочнокислые культуры, выращенные на патентуемой бескальцевой среде, и приготовленные на их основе закваски обеспечивают нормальный молочнокислый процесс в заквасочниках и в сырных ваннах в помещениях, обсемененных вредными бактериофагами.

М. Бенсон  
5Н185. Производство сыра. Smith Augustus B., Roberts Miron J., Wagner Donald W., Stine James Bryan. Manufacture of cheese. [National Dairy Products Corp.]. Пат. США 2871126, 27.01.59.—Патентуется усовершенствованный механизированный спо-

соб произ-ва высококачественного эментальского сыра в брусках одинаковой формы и веса. Способ включает нормальные для эментальского сыра методы образования сгустка и постановки зерна; отделение свободной сыворотки с механич. перемешиванием, с помощью насоса на дырчатом столе или во вращающемся дырчатом барабане, не нарушающем зернистую структуру сгустка; укладку сгустка в дырчатые формы; вакуумирование сырной массы через 20 мин.—5 час. после отделения сыворотки при 584 мм рт. ст. в течение 5—60 мин. для удаления значительной части поглощенного газа и в условиях вакуума механич. прессование с давл.  $0,014—0,045 \text{ кг/см}^2$ , обеспечивающее уплотнение массы в форме, но позволяющее массе расширяться под действием вакуума; выдерживание под этим давлением после вакуумирования до необходимой степени уплотнения сырной массы; посолку наружной поверхности сыра; созревание, включая пребывание в бродильном подвале, необходимое для образования характерного рисунка. Пример. 4540 кг молока, содержащего 3% жира и сухой обезжиренный остаток, обеспечивающий 47% жира в сухом в-ве сыра, нагревают в сырной ванне с механич. мешалкой до  $\sim 34^\circ$  и закармливают смесью культур *Lactobacillus bulgaricus*, *Streptococcus thermophilus* и *Propionibacterium shermanii*; для пастеризованного молока добавляют *Streptococcus lactis*. Через 20 мин. вносят сычужный фермент, перемешивают и оставляют на 30 мин. При достаточном уплотнении сгустка его разрезают сырной лирой, вымешивают 10 мин. лирой и 10 мин. мешалкой, после чего до истечения 1 часа после постановки зерна сгустку дают «отдых» по 3—10 мин. и вымешивают по 5 мин. Затем содержимое ванны нагревают 30 мин. до  $\sim 53^\circ$  при сильном вымешивании, которое продолжают еще  $\sim 40$  мин. Смесью сгустка и сыворотки подают насосом на стол для стекания сыворотки размерами  $1,37 \times 5,94 \text{ м}$  с дырчатой площадью  $15,2 \text{ см} \times 4,57 \text{ м}$  с отверстиями диам. 3,2 мм и с поднятым краем для удержания смеси на столе, при непрерывном перемешивании стандартной сырной мешалкой. Менее чем за 5 мин. вся выделившаяся сыворотка стекает. В раздвижную в вертикальном направлении дырчатую прямоугольную форму  $406 \times 508 \text{ мм}$ , высотой от 152—178 до 305—356 мм, выложенную бандажом из марли или нейлона, вносят черпаком 39,5—45,4 кг обсохшей сырной массы для получения созревшего сыра весом 38,6 кг, массу выравнивают и сверху кладут груз 68,5 кг. Через 20 мин. сырный брусок с грузом помещают в камеру с вакуумом 660 мм рт. ст., где держат 60 мин., после чего выдерживают с грузом  $\sim 16$  час. при  $t_{\text{ре}} \sim 20^\circ$ , затем сутки в соляном бассейне с насыщ. р-ром соли при  $7^\circ$  и 2 суток в помещении при  $10^\circ$  и 70% относительной влажности воздуха. Сухой брусок завертывают в термопластичную пленку, кладут в форму и дают созреть (см. пат. США 2494636). Патентуемым способом можно изготавливать сыры вдвое меньшего веса с площадью горизонтального сечения  $< 1000 \text{ см}^2$ , с почти вдвое меньшим грузом и значительно более кратковременным вакуумированием. Сыр вызревает с нормальным, характерным для эментальского сыра рисунком, появляющимся на более ранней стадии, чем при обычном формировании из пласта.

М. Бенсон  
5Н186. Обработка сыра для ускорения созревания. Winder William C., Swanson Arthur M. Method for ripening cheese. [Wisconsin Lummi Research Foundation]. Пат. США 2882164, 14.04.59.—Для ускорения созревания сыра чеддер свежий отпрессованный сыр обрабатывают ВЧ-токами 100—100 000 000 гц при 0,05 ат-ч на 454 г сыра или ультразвуком на частотах  $\sim 200 000$  до 1 000 000 гц при 0,1—1,0 ат-ч на 454 г сыра. Можно обрабатывать также сырное зерно до отделения от сыворотки, незрелую и частично зрелую сырную массу, предварительно подогретую до  $35—39^\circ$ . После



обработки патентуемым способом в течение 10 мин. сыр, выдержанный 6 недель при 8°, имел такие же вкус, аромат и консистенцию, какие контрольный сыр приобретал только через 4—5 месяцев. Г. Титов

**5Н187. Придание твердости поверхности сыра.** Ханадзава Мотохико. Японск. пат. 480, 7.02.59.—Плавленный сыр погружают в когильный р-р, а затем сушат до образования смолистой оболочки на поверхности. Поверхность сыра становится твердой в результате р-ций между альдегидом и уксусной к-той, содержащимися в когильной жидкости, с белками и аминокислотами сыра. Г. Роганова

**5Н188. Состав для улучшения и стабилизации цвета мяса.**—Produit destiné à améliorer et à stabiliser la coloration des viandes. [E. Peuters, J. Peuters]. Бельг. пат. 557123, 11.03.60.—Патентуемый состав для улучшения и стабилизации цвета мяса отличается от состава, получаемого по бельг. пат. 554420 (см. РЖХим, 1961, 4Н182), тем, что продукт на базе аскорбиновой или изоскорбиновой к-ты или одной из их солей содержит цистеин, а также (для стабилизации цвета), кроме пектина, карбоксиметилцеллюлозы, камеди, каррагенатов или гелларина, углеводы — мальтозу, галактозу или фруктозу. Г. Джиландарова

**5Н189. Способ и состав для обработки колбасного мяса.** Daul Jean-Pierre. Procédé et composition pour le traitement des viandes de charcuterie. [Soc. des Produits Alimentaires J. P. Daul & Cie Charcudaul]. Франц. пат. 1174974, 4.02.59.—Патентуется процесс обработки колбасного фарша для лучшего смешивания жирного и тощего мяса и повышения вязкости и водосвязывающей способности фарша. К фаршу, до варки, добавляют в кол-ве 0,3—0,4% состав, содержащий 40% Na-полифосфата, 50% смеси 4 вес. ч. Na-триполифосфата и 1 вес. ч. предварительно подготовленной смеси Na-метафосфата и Na-полифосфата, 10% Na-глутамата. А. Манербергер

**5Н190. Метод формирования мясных и рыбных продуктов для консервов с применением замораживания.** Ханаока Иоситаро. Японск. пат. 5033, 16.07.57.—Замораживание мяса и рыбы для приготовления консервов осуществляют в спец. емкости цилиндрич. формы с крышкой. Емкость имеет внутреннее разжимающее кольцо. При замораживании продукт получает форму емкости, его покрывают слоем пищевого жира, обертывают бумагой и укладывают в консервные банки. Ю. Жмакин

**5Н191. Способ образования покрытий на пищевых продуктах.** Patten Lorraine E., Kelly Harold C. Method of coating articles of food and product obtained thereby. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2840475, 24.06.58.—Пищевые продукты, в частности мясные, для предохранения от вредных внешних воздействий предлагается покрывать прозрачной, водо- и газонепроницаемой, гибкой пленкой толщиной 0,25—2,5 мм, образуемой на охлажд. продукте (предпочтительно путем его погружения) распыленной при т-ре 130—165° смесью, включающей (в вес.%): а) 12—25 (предпочтительно 18—22) винилхлоридного полимера (поливинилхлорида или сополимера винилхлорида и винилацетата, содержащего  $\geq 85$  вес.% винилхлорида), 2%-ный р-р которого в о-дихлорбензоле при 120° имеет вязкость 1,4—2,5 спуаз; б) 5—15 эпоксицированного пластификатора (напр., эпоксицированного глицерида ненасыщ. жирных к-т. содержащих в молекуле 14—24 атома С); в) 60—75 другого пластификатора (напр., апети.трибутилцитрата); кроме того, может быть добавлено 0,2—3% стабилизатора для виниловых смол. Пример. Предварительно замороженные куски говядины и свинины погружали на несколько секунд (<5 сек.) в расплав при т-ре 155°, содержащий (в вес.%): 20 поливинилхлорида вязкостью 2 спуаз; 13 эпоксицированного соевого масла (торговый препарат Paraplex G 62); 2 препарата Ferro non-toxic 707 X

(предположительно смесь октилстеарата с 2,5% цинк-стеарата) и остальное до 100% ацетилтрибутилцитрат. После погружения и последующего охлаждения на продуктах образовалась прозрачная неомкая при нажатии т-рах, плотно облегающая продукт пленка толщиной 1,3—2,2 мм, в которой можно сохранять продукты при —15° в течение 2—3 месяцев без потери ими веса и изменения их цвета. С. Светов

**5Н192. Нанесение защитного покрытия на пищевые продукты.** Weinmann Ritchard C., Cotton Richard A. Food coating process. Пат. США 2849320, 26.08.58.—Для предохранения пищевых продуктов (преимущественно готовых мясных продуктов, напр. колбасных изделий) от вредных воздействий окружающей среды предлагается осаждать на их поверхность (путем погружения или орошения продуктов) покрытие из получаемого в воде эмульсии сополимера винилиденхлорида (I) с акрилонитрилом (II) при соотношении I:II 9:10 (70:30), пластифицированного нетоксичным пластификатором, вводимым в кол-ве 1 вес. ч. на 2,5—9,0 (предпочтительно 3—4,5) вес. ч. смолы. Нанесенное покрытие высушивают при т-ре ниже миним. т-ры, при которой наступает сливание осажденных частиц смолы (напр., при т-ре <65,6°), и затем подвергают термич. обработке в воздухе или горячей воде (при т-ре  $\geq 65,6^\circ$ ) в течение времени, необходимого для соединения нанесенных частиц смолы в сплошную воздухо- и влагонепроницаемую пленку. В качестве пластификаторов смолы могут быть применены, напр. при обработке мясных продуктов, 2-этилгексилдифенилфосфат, диизобутиладипинат, дибутилсебацнат или их смеси и др. Пример. Для приготовления состава для нанесения покрытия на колбасную колбасу в оболочке из регенерированной целлюлозы в резервуар с обратным холодильником в высокоскоростной мешалкой помещают (в вес. ч.): алкиларилловый эфир многоатомного спирта (тритон X-100) 1,0, персульфат аммония (в качестве катализатора сополимеризации) 0,2, воду 42,5 и перемешивают до полного растворения; добавляют смесь (в вес. ч.) 1,1 дихлортриэлена 30, II 8, 2-этилгексилдифенилфосфата 6, тщательно перемешивают и при перемешивании вносят р-р 0,1 ч. Na-бисульфита в 2 ч. воды. После этого перемешивание продолжают в течение 3 час. поддерживая т-ру 30—35°, при этом осуществляется р-ция сополимеризации I и II и образуется водн. дисперсия смолы. Одновременно в открытом сосуде с мешалкой в течение 10 мин. смешивают (в вес. ч.): диизобутиладипинат 5, воду 4, гидрат окиси аммония (14%-ный р-р) 0,5, оксидицеллюлозу (10%-ный водн. р-р) 0,5, тритон X-100 0,2. Эту эмульсию при медленном перемешивании прибавляют к первой эмульсии, получают окончательную композицию, в которую при т-ре ~20° погружают обрабатываемый продукт. Высушивание проводят при т-ре ~20° до получения прозрачного покрытия на поверхности колбасы. Высушенный продукт подвергают термич. обработке горячим воздухом в течение 5 мин. при т-ре 93°. В результате на поверхности колбасы образуется прозрачная, эластичная, воздухо- и влагонепроницаемая пленка толщиной 0,025 мм, неомкая при низких т-рах и не плавящаяся при нагревании до 150°. С. Светов

**5Н193. Пищевой продукт с нанесенным на его поверхность покрытием.** Weinmann Ritchard C., Cotton Richard A. Coated food product and coating composition therefor. Пат. США 2849319, 26.08.58.—Патентуются пищевые продукты (напр., копчености или колбасы) с нанесенными на них защитными покрытиями из сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом. Состав и способ нанесения покрытия см. пат. США 284320 (см. реф. 5Н192). С. Светов

**5Н194. Способ образования покрытий на пищевых продуктах и получаемые в результате применения его продукты.** Wirt James R., Kelly Harold C. Me-

thod for [The Do] Для пол- лагается из рас- а) 19- ветствен- нием ил- чей 47, р-ра кот- спирта (предпо- грузжен- ем, < при ош- костью (предпо- стфика- лозыз- бутылл- вое мас- до 20% жирных- до 3% оксикис- от кото- воска с- при 160- предвар- ты, бенк- 10 спуаз масел: и б) вл- пласти- сторово- да и 1, 5Н195- ственны- водных- tung zu- scher I- способ- риката- слон по- лучени- ~75% ным с- давлен- тывают- 5Н196- ния пр- Method США 2- мяса в- состоя- щают чек- < 254 Крвет- ~82° не доп- товлен- банки лажд. рожен- рассор- делки т-ре ег- мера к- мяса. рец, ч- ток вы- для би- в стек-

thod for coating foodstuffs and article thereby obtained. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2840476, 24.06.58.—

Для получения на пищевых продуктах покрытия предлагается наносить на них тонкую пленку, получаемую из расплавленной смеси следующего состава (в вес. %):

а) 19—70 (предпочтительно 20—35 или 20—50 соответственно для продуктов, обрабатываемых погружением или опрыскиванием) этилцеллюлозы, содержащей 47,5—50% этоксиальных групп, вязкость 5%-ного р-ра которой в смеси 80 ч. толуола и 20 ч. этилового спирта (по объему) лежит в пределах 6—200 *спуаз* (предпочтительно для продуктов, обрабатываемых погружением,  $\leq 30$  *спуаз*, обрабатываемых опрыскиванием,  $\leq 50$  *спуаз*); б) 15—65 (при погружении 50—65, при опрыскивании 30—65) очищ. минер. масла, вязкостью при 38° 80—400 сек. по Сейболту; в) 5—30 (предпочтительно 5—20) бесцветного и без запаха пластификатора, являющегося р-рителем для эфира целлюлозы (напр., ацетилацетилендицилат, бутилфталат, бутилглицерат или очищ. дезодорированное касторовое масло). Кроме того, в состав смеси могут входить до 20% эпоксициклического триглицерида, неаэрируемого, жирных к-т, содержащих в молекуле 12—24 атома С; до 3% антиоксиданта для эфира целлюлозы; до 2% оксикислоты, напр. лимонной или винной; для пленок, от которых не требуется полной прозрачности, до 5% воска с т. пл.  $> 38^\circ$ . Примерный состав расплавленной при 160° смеси для нанесения пленки погружением на предварительно замороженные куски мяса, субпродукты, бекон и др.: 1) 23 ч. этилцеллюлозы вязкостью 10 *спуаз*; 2) 62,7 ч. смеси равных кол-в очищ. минер. масел: а) вязкостью 345—355 сек. по Сейболту при 38° и б) вязкостью 95—105 сек. при 41°; 3) 14,3 ч. смеси пластификаторов (11,5 ч. очищ. дезодорированного касторового масла; 1,4 ч. ацетилированного моноглицерида и 1,4 ч. моноолеата глицерина). С. Светов

5Н195. Способ и установка для производства искусственных оболочек и подобных изделий из кожи животных. Becker Walter. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäulen u. dgl. aus tierischer Haut. Пат. ФРГ 1037826, 12.02.59.—Патентуется способ и установка для произ-ва сушеного полуфабриката из сырья животного происхождения (нижний слой пол и вороток шкур и другие отходы кожи). Полученный полуфабрикат с содержанием сухих в-в ~75% перерабатывают в колбасную оболочку обычным способом: после набухания массу формуют под давлением на кольцевой фильере, уплотняют, обрабатывают дубильными в-вами и сушат. И. Шахуняц

5Н196. Способ приготовления креветок для хранения при низкой температуре. Envoldsen Karl C. Method of preparing shrimp in frozen condition. Пат. США 2863779, 9.12.58.—Для продления сроков хранения мяса вареных креветок в охлажд. или замороженном состоянии их после варки быстро охлаждают, помещают в стеклянные или металлич. банки и герметически укупоривают под вакуумом с остаточным давл.  $\leq 254$  мм рт. ст. (предпочтительно  $< 127$  мм рт. ст.). Креветки варят при т-ре 77—90° (предпочтительно при  $\sim 82^\circ$ ) в течение 3—8 мин.; охлаждают до т-ры  $\leq 7^\circ$ , не допуская их замораживания до упаковки. Приготовленные таким образом креветки, упакованные в банки без последующей стерилизации, хранят в охлажд. состоянии (при т-ре от 0 до 4,5°) или в замороженном виде. Пример. Сырые креветки после их рассортировки по размерам и возможно быстрой разделки и промывки погружают в воду. р-р соли при т-ре его 82° на время 3—8 мин. (в зависимости от размера креветок) до прекращения сокращения размеров мяса. р-р, помимо соли, содержит также специи — перец, чабрец, лавровый лист и др. После варки креветок вынимают из р-ра и погружают в воду со льдом для быстрого охлаждения, после чего их помещают в стеклянную банку, которую затем герметически уку-

поривают при вакууме 635 мм рт. ст. Банки хранят в холодильнике при т-ре 4,5°. После 40 дней хранения креветки сохранились в хорошем состоянии. Креветки, обработанные таким же способом и быстро замороженные при т-ре 20,5°, хранились без порчи  $> 1$  года. С. Светов

5Н197. Метод производства пищевого продукта из мозга кита. Кондо Хэйсабуро, Нарита Дзюти. Японск. пат. 4794, 9.06.59.—Мозг промывают  $C_6H_6$  или петр. эфиром для удаления жира, масла и холестерина. Полученный очищ. светло-желтый порошок смешивают с пшеничными отрубями, с рисовыми отрубями или оболочками риса, добавляют воду и кипятят, затем охлаждают и тщательно смешивают с *Aspergillus surume-N*, *A. melleus* или *A. flavus*. Смесь выдерживают при 27—9° 3 дня, обрабатывают водой и выдерживают при 48—50° и pH 5,8—5,8 12—20 час. В результате ~56% мозга кита превращается в воду, р-р аминокислот и полипептидов. Нерастворимый осадок отделяют фильтрованием, фильтрат сгущают при низкой т-ре в вакууме и высушивают для получения порошкообразного продукта. Г. Роганова

5Н198. Производство продукта, используемого в качестве приправы и консерванта мяса, свежих сосисок и других аналогичных продуктов.—Procédé de fabrication d'un produit destiné à l'assaisonnement et la conservation des viandes hachées, crépinettes, saucisses fraîches et analogues. [Philippe Decupère]. Франц. пат. 1170614, 16.01.59.—Патентуется гомог. и обезвоженная смесь следующего состава (в %): 74—94 обезвоженной морской соли, 7,4—9,4 очищ. На-бикарбоната, 3,5—4,5 молотого перца, 2,4—3,2 глюкозы и 0,7—0,9 сладкого венгерского перца. Для приготовления смеси морскую соль сушат на обогреваемой пластине, затем измельчают (напр., в молотковой дробилке), обезвоженную соль вновь сушат для устранения остаточной влажности. Полученную обезвоженную соль еще раз измельчают и смешивают с остальными ингредиентами во вращающемся барабане. Полученную гомог. смесь упаковывают в герметичную тару. Патентуемый состав добавляют к продукту, подлежащему хранению, в кол-ве ~2,5%. А. Манербергер

5Н199. Способ производства приправы с сырным вкусом для салата. Rossi Anthony J. Method of making a cheese flavored salad dressing. Пат. США 2882168, 14.04.59.—Патентуется состав и способы приготовления приправы для салата в виде стабильной эмульсии типа майонез с сырным вкусом с использованием плавленного или натурального сыра. Сыр нагревают непосредственным контактом с паром до 66—82° в течение 15—45 мин. до текучей консистенции; добавляют на 100 вес. ч. сыра 20—40 ч. уксуса, 30—50 ч. растительного масла (напр., хлопковое масло) и небольшое кол-во вкусовых компонентов и специй; можно добавить 8 ч. кукурузной патоки. Горячую смесь тщательно перемешивают до образования эмульсии; охлаждают до 4,5—26,5°; взбивают смесь дополнительно с уксусом и растительным маслом в кол-ве 50—200% от ранее внесенного; можно дополнительно взбить смесь с 50—200 ч. молока. Пример. 908 г зрелого швейцарского сыра, 1884 г белого чеддера и 113 г диатрифосфата нагревают непосредственно паром в течение 30 мин. до т-ры не ниже 66° для образования расплавленной текучей смеси обоих сыров. В массу вносят 227 г 3%-ного уксуса, 227 г хлопкового масла при непрерывном энергичном перемешивании. Если эмульсия не образуется, смесь подогревают. Медленно при непрерывном помешивании, чтобы не нарушить эмульсии, вносят остальные 500 г уксуса и 885 г хлопкового масла. При остывании эмульсии до 15,5° ее взбивают быстрым перемешиванием или с помощью инертного газа ( $N_2$  или  $CO_2$ ) с 817 г уксуса, 1112 г хлопкового масла, 1022 г тонко измельченного сыра рокфор, 227 г кукурузной патоки, вку-

совыми компонентами и специями (соль, черный и красный перец, сахар, горчица в порошке). Смесь выдерживают в холодильнике до остывания до т-ры хранения, после чего с помощью инертного газа или механич. бил взбивают с 2906 г молока. М. Бенсон

**5H200.** Получение красителя для ветчины и сосисок. Мидзохата Яитиро. Японск. пат. 1539, 20.03.59.—Смесь красителей (в кг) масляного красного ХО 1,5, масляного оранжевого SS 0,5, масляного желтого АВ 15 и масляного желтого ОВ 10 добавляют к 73 кг  $C_2H_5OH$  ( $> 90\%$ ), выдерживают при 30—5° 10 мин., кипятят с сульфированным маслом 5—6 мин. и фильтруют. Получают нетоксичный продукт, растворимый в горячей воде. Ветчину и сосиски обрабатывают р-ром этого продукта. Г. Роганова

**5H201.** Пищевые красящие составы аннато и метод их приготовления. Kocher Richard Bruce. Edible annatto coloring compositions and method of preparing same. Пат. США 2831775, 22.04.58.—Патентуется способ получения пищевого р-ра аннато из семян *Bixa orellana*, отличающийся экстракцией пигмента щел. р-ром пропиленгликоля (I) при нагревании и помешивании. Р-р пигмента в I имеет рН в пределах 9,5—13,5, отличается устойчивостью при длительном хранении и пригоден для подкрашивания молочных продуктов с любым содержанием жира. Примеры. 1. Смешивают 1 ч. семян аннато с 4 ч. I, к которому предварительно добавлено 3% NaOH к весу I. Смесь нагревают до 105° при помешивании, отделяют семена, охлаждают жидкий р-р до 71°, фильтруют, стандартизируют до желаемой интенсивности окраски. 2. Смешивают 1 ч. семян с 5 ч. I, содержащего 5% NaOH, нагревание смеси производят при 88—110,5°.

А. Годель  
**5H202.** Способ производства чая. Ямамура Рёитиро, Ямамура Хироси. Японск. пат. 2096, 3.04.57.—Патентуется способ обработки чая, при котором чайный лист пропускается между двумя валиками, из которых один (меньшего диаметра), имеющий гладкую поверхность, изготовлен из эластичного материала, а второй (большого диаметра) имеет на своей поверхности большое число иглообразных шипов, при помощи которых в листе образуется множество мельчайших отверстий. При обычной дальнейшей обработке по этим отверстиям происходит измельчение листа.

Ю. Жмакин  
**5H203.** Способ производства чайного экстракта. Seltzer Edward, Saporito Frederick A. Method of making a tea extract. [Thomas J. Lipton, Inc.] Пат. США 2927860, 8.03.60.—От 3%-ного водн. экстракта (Э) чайного листа под вакуумом при 66° отгоняют летучие в-ва, обуславливающие аромат чая, сгущают Э, не содержащий летучих в-в, и отдельно дистиллят (составляющий 5—15% объема Э), содержащий летучие в-ва. По окончании сгущения обе фракции смешивают и полученный продукт сумат распылительным способом. Процесс ведут непрерывно. Г. Н.

**5H204.** Получение пенистого густого сиропа. Судзуки Исао. Японск. пат. 8391, 17.09.59.—Смешивают густой сироп из порошка какао или растворимого кофе с конц. р-ром сахара до получения однородной массы. Этим р-ром наполняют тару произвольного размера, оставляя незаполненной  $1/6$ — $1/7$  ч. емкости, затем создают вакуум и заполняют свободное пространство  $CO_2$  под давл. 6—8 ат. Полученная масса вспенивается при выпуске из тары и может применяться для приготовления пенистых напитков, для чего ее разбавляют водой, или намазываются на хлеб. Пример. В эмалированную банку емк. 400 мл помещают 220 мл смеси, содержащей (в %): 27 воды, 54 сахара, 19 шоколада в порошке. Затем создают вакуум, вводят 3,6 г  $CO_2$ , герметизируют. Полученный состав не изменяется и не теряет своих вкусовых свойств при длительном хранении. Ю. Жмакин

**5H205.** Машина для непрерывной укладки табачного листа в кипы. Танисима Мияо. Японск. пат. 3050, 21.05.57.—Патентуется машина для непрерывной укладки в кипы табачного листа, которая не повреждает листа, устраняет ряд ручных операций, увеличивает производительность труда и устраняет изменение цвета листа при сушке. Машина портативна, проста в эксплуатации и для своего изготовления не требует сложных деталей. Ю. Жмакин

**5H206.** Усовершенствование обработки табака и изготовления сигарет из обработанных табаков. Connor Henry. Improvements in and relating to the treatment of tobacco and to cigarettes made with tobacco so treated. [Johnson, Matthey and Co. Ltd.] Англ. пат. 841074, 13.07.60.—Патентуется способ уничтожения или снижения канцерогенности дыма табака (Т) каталитич. разрушением молекулярной структуры бензпирена и подобных в-в дыма. В Т вводят водорастворимые производные преимущественно платины, но также палладия, радия, осмия, иридия и рутения, в кол-ве ~0,1% от веса Т. Пригодны, напр.,  $K_2PtCl_6$  или  $Na$ -платиновые соли азотной или азотистой к-т, и подобные соединения, образующие при пиролизе соответствующие катализаторы. Такая пропитка Т снижает на 60% содержание бензпирена в дыме.

Г. Диккер  
**5H207.** Усовершенствование фильтров для табачного дыма.—Perfectionnement aux filtres pour fumée de tabac. [John Ross]. Франц. пат. 1217367, 3.05.60.—Патентуется способ повышения поглотительной способности фильтров для удержания ароматич. углеводородов и других канцерогенных в-в, имеющихся в табачном дыме. В фильтрующие мундштуки для сигарет, ситар и трубок вводят дезоксихолевую к-ту или 1%-ные водн. р-ры ее  $Na$ -солей. В р-ры могут быть введены смягчающие в-ва в кол-ве 4%, кроме тех случаев, когда основным материалом фильтра является силикагель.

Г. Диккер  
**5H208.** Фильтрация табачного дыма. Kinnavy James W. Filtration of tobacco smoke. [Wallace A. Erickson & Co.] Пат. США 2920629, 12.01.60.—Патентуется способ повышения задерживающей способности фильтрующих мундштуков сигарет в отношении алкалоидов и смол дыма табака. Фильтр из волокон асбеста, хлопка, ацетицеллюлозы, бумаги, дерева, силикагеля, стекла, шерсти пластиков или других материалов пропитывают стеаратом триметилстеариламмония. Пример. 2 г волокна заливают в посуде 1390 вес. ч. 25%-ного р-ра хлористого триметилстеариламмония в изопропиловом спирте; затем при ~20° добавляют 1224 вес. ч. смеси, содержащей 25% стеарата натрия, 10% воды и 65% изопропилового спирта. В результате немедленно происходит р-ция на волокнах образуется водонерастворимый стеарат триметилстеариламмония. Волокна высушивают и формируют в виде цилиндра для использования в качестве фильтрующего мундштука сигарет. Такой способ проведения р-ции наиболее эффективен, но возможно предварительное получение стеарата триметилстеариламмония, а затем пропитка волокон его р-ром в горячем хлороформе.

Г. Диккер  
**5H209.** Фильтр для табачного дыма. Kinnavy James W. Tobacco smoke filter. [Wallace A. Erickson & Co.] Пат. США 2920630, 12.01.60.—Патентуется способ повышения задерживающей способности фильтрующих мундштуков сигарет в отношении вредных в-в, содержащихся в дыме табака. В дополнение патента США 2920629 (РЖХим. см. предыдущий реферат) для пропитки волокон применяют стеараты диметилстеариламмония, диметилбензилдодециламмония, тетраметилстеариламмония, ацетаты диметилдодециламмония, диметилэтилбензилламмония, тетраметилламмония и подобные в-ва. Отложение ~1 г стеарата триметилстеариламмония на волокнах фильтра обеспечивает



получение эффективного фильтра. Удовлетворительный результат может быть получен и с меньшим кол-вом. Применение способа обеспечивает повышение задерживающей способности фильтров в отношении никотина и смол, содержащихся в дыме сигарет, с 8% (при непротитанном фильтре) до 19—49% в зависимости от примененного состава.

Г. Диккер  
5Н210. Сигарета. Cordeiro Joseph M., Jr. Cigarette. Пат. США 2921587, 19.01.60.—Патентуется способ нанесения фосфоресцирующих в-в непосредственно на сигаретную бумагу при вставочном методе изготовления сигарет или на отрезки ободка при сборочном методе. Нанесенная черта при формировании сигареты образует светящееся в темноте кольцо, расположенное в области фильтрующего мундштука сигареты.

Г. Диккер  
5Н211. Усовершенствованная сигарета.—Cigarette perfectionnée. [Alexandre Seillinger]. Франц. пат. 1219301, 17.05.60.—Образующийся при сгорании сигареты пепел падает произвольно. Патентуется способ сообщения столбику пепла такой прочности, чтобы он мог упасть только при ударе. Армируется столбик пепла (путем введения в табак сгорающих или негорючих материалов) или сигаретная бумага рубашки или применяется хим. обработка волокон табака или бумаги. Напр., в сигарету могут быть введены волокна жилок табака, сохраняющие жесткость после сгорания, или в сигарету по ее оси вводится тонкий стеклянный прут.

Г. Диккер  
5Н212. Метод получения питательного препарата с чесноком. Хасимото Сиро. Японск. пат. 2843, 22.04.59.—Патентуется способ произ-ва чесночного препарата, обладающего высокими питательными и стимулирующими свойствами и не имеющего неприятного запаха. Емкость с находящимся в ней устройством для измельчения чеснока соединяют трубкой с емкостью, в которую помещают порошкообразный витамин В. При измельчении чеснока летучие в-ва поглощаются витамином В, к полученному продукту добавляют экстракт сливы, мисо и хлорофилл, затем добавляют сок чеснока, экстракт и жир печени, переменявают, добавляют препарат для отверждения, формуют и покрывают слоем сахара. Эффективность применения препарата в качестве питательного в-ва особенно возрастает в связи с образованием аллицининов в результате р-ции между содержащимся в чесноке аллицином и витамином В<sub>1</sub> и витамином В, который присутствует в других компонентах препарата (экстракт сливы).

Ю. Жмакин  
5Н213. Упаковка долго хранящихся продуктов. Кавамура Торадзо. Японск. пат. 8883, 2.10.59.—Продукты, подлежащие длительному хранению, завертывают в полиэтиленовую пленку и пастеризуют. Нагревание способствует частичному удалению влаги из продукта, вследствие чего при последующем охлаждении происходит плотное прилегание пленки к продукту. Продукты, упакованные таким способом, предназначаются главным образом для туристов.

Ю. Ж.  
5Н214. Тара для упаковки, выдержки или внешнего оформления пищевых продуктов и для других надобностей. Récipient perfectionné pour le conditionnement et la présentation de produits alimentaires et autres applications. [Soc. Parisienne de Conditionnement «Grey-Poupons»]. Франц. пат. 1159055, 23.06.58.—Патентуется конструкция жесткой тары из термопластов для упаковки, кондиционирования (выдержки) или оформления пищевых продуктов, напр., рыбы, закусок, мяса в желе, джемов, кремов, масла и других пастообразных продуктов. Тара состоит из 2 частей: ребристого корпуса и крышки с гребнями, соответствующими расположению ребер корпуса, отформованных из тонкого листа термопласта и соединенных термосваркой.

В. Гурни

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Определение ДТТ и ГХЦГ в муке и зерновых продуктах 5Л493. Упаковочный материал для муки с отталкивающим насекомым действием 5Л450. Пируваткиназа пекарских дрожжей 5С251. Влияние автоклавирования на основные аминокислоты и белки турецкого горошка 5С1421. Витамины А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> в молоке овец 5С1400. Характеристика молока Ташкентской области 5С1410. Определение глюкозы в молоке 5С271. Изучение *Clostridium butyricum* в связи с образованием жирных к-т в сыре 5С452. Биохим. исследование рыб бразильского побережья 5С803. Аминокислотный состав сельди 5С1371. Отдушки для пищевых продуктов 5Н432. Полиэтилен низкого давления для упаковки пищевых продуктов 5Н115. Коррозия при строительстве на предприятиях пищевой пром-сти 2И207.

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор Ю. С. Чельцова

5Н215. Сравнительная оценка некоторых новых питательных сред, применяемых для классификации дрожжей. Бешков М. Н., Татаров Г. М. Сравнительно проучивания върху някои нови хранителни среди за диференциране на дрожди. «Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст-Пловдив», 1959, 6, 97—122 (болг.; рез. русск., франц.).—Приведены результаты использования некоторых синтетич. сред, отличных по своему составу от общеизвестной среды Reader, и сред, применяемых Lodder. Приведена рецептура 24 сред. Усвоение различных источников С определено для 14 спорообразующих и 10 бесспорных видов дрожжей. Наблюдения проводили при 27° 7 дней. Рекомендованы более эффективные среды, чем контрольные, ранее применяемые.

Е. Плевако

5Н216. Сбраживание палатинозых дрожжами. Emeis C. C., Windisch S. Palatinosevergärung durch Hefen. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 5, 248—250 (нем.).—Обследован ряд дрожжей на способность сбраживать палатинозу (α-глюкозида-6-фруктофуранозу) (I). Скрещиванием различных дрожжевых культур и обследованием полученных штаммов определяли зависимость свойства сбраживать I от способности тех же дрожжевых культур сбраживать мальтозу и сахарозу. Показано, что дрожжи, содержащие мальтозу, не сбраживают I и что фермент, расщепляющий I, не идентичен α-глюкозидазе, выделенной из пивных дрожжей низового брожения.

Е. Плевако

5Н217. Сравнительный анализ рентабельности производства спирта из различного сырья с учетом возможностей использования этого сырья для других целей. Kuźba J. Analiza porównawcza opłacalności produkcji przy uwzględnieniu możliwości zużycia tych surowców do produkcji spirytusu przy zastosowaniu różnych surowców sów na inne cele. «Przem. rolny», 1960, 5, № 3-4, 2—13 (польск.).—На основе показателей калькуляции себестоимости спирта (С) из различных видов сырья на э-дах ПНР выявлено, что без учета стоимости побочных продуктов наиболее дорогим является С, вырабатываемый из картофеля, затем следует в порядке понижения себестоимости С сырье: кукуруза, смесь картофеля с 10% мелассы, карбид Са, меласса и на последнем месте этилен; стоимость С из трех последних видов сырья примерно в 2 раза ниже стоимости С из трех первых видов сырья. При учете стоимости побочных продуктов произ-ва себестоимость С из перечисленных видов сырья почти выравнивается и в порядке понижения себестоимости С сырье располагается в ряд: картофель, карбид, смесь картофеля с 10% мелассы, этилен, кукуруза и меласса.

Г. Опшня

5Н218. Комплексная переработка картофеля на крахмал и этиловый спирт. Нагорный А. Я., Лаушкин Н. П. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 30—34.—Обзорная статья. В частности, описана схема установки Покрово-Шишкинского спиртового з-да, осуществленная на Вердеревском, Ключанском и Покрово-Шишкинском спиртовых з-дах, а также опыт работы Голдинского спиртозавода (со сбросом мезги в спиртовую барду). Обсуждаются перспективы дальнейшего расширения комплексной переработки картофеля на крахмал и спирт. См. также РЖХим, 1960, № 3, 11104. Ю. Ч.

5Н219. Новое направление в области разваривания крахмалистого сырья. Łaczuński B. Nowe kierunki w dziedzinie rozprawowywania surowców skrobiowych. «Przem. rolny», 1959, 4, № 9-10, 17—21 (польск.).—Показаны задачи процесса разваривания крахмалистого сырья и описана его технология. Перечислены требования, предъявляемые к непрерывному процессу разваривания. Дано описание и приведены рисунки разваривочных (Р), применявшихся за последние 20 лет во французской пром-сти, Р системы Логина, второго Р его же системы непрерывного действия (аппарат «Лагер»), Р системы Малченко (аппарат «Май») и разрабатываемого в последние годы советскими специалистами трубчатого Р. Перечислены условия, в которых должно работать оборудование, комплектующее Р непрерывного действия. Д. Бронштейн

5Н220. К вопросу о режиме разваривания крахмалистого сырья при пониженных температурах. Устиных Б. А. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 23—27.—Описаны опыты разваривания пшеницы в зависимости от степени дробления зерна, т-ры и длительности варки. Ю. Ч.

5Н221. К вопросу выбора конструкции ферментатора для глубинного выращивания плесневых грибов. Сергеева Н. М. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 18—23.—С целью выбора рациональной конструкции ферментатора (Ф) для глубинного выращивания плесневых грибов на Мичуринском спиртовом з-де были проведены сравнительные испытания горизонтального и вертикального Ф. Установлено, что расход воздуха для обоих Ф одинаков и составляет 3—5 м³/час на 1 м³ субстрата. Культура гриба, полученная в одном и другом Ф, имела одинаковую активность ДС-1200—1400 ед. Преимущества вертикального Ф — отсутствие перемешивающих устройств, более простая конструкция, облегчение мойки и стерилизации Ф, надежность в эксплуатации — позволяют рекомендовать вертикальный Ф для глубинного выращивания плесневых грибов. Ю. Ч.

5Н222. Сбраживание сахаров дрожжами расы Nakken № 1. III. Мальтозимаза. IV. Мальтозимаза и мальтаза. Morita Masahide, Yamamoto Tatsuo. «Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol.», 1959, 37, № 9, 369—373, 36; 373—378, 36—37 (японск.; рез. англ.).—При сбраживании р-ра мальтозы (I), содержащего небольшие кол-ва глюкозы (II) и 0,002 М As₂O₃, выращенные на II клетки дрожжей (D) Nakken № 1 (H-1), могли сбраживать в присутствии As₂O₃ II и I без предварительного адаптирования к последней. При встряхивании дрожжевых клеток, выращенных на II, в безазотистой среде, содержащей 3% I, содержание мальтозимазы (M3) в Д расы 2 достигало максимума через 4 часа; в Д H-1 — через 1—2 часа содержание M3 достигало более высокого уровня, чем в Д расы 2. При аэробном сбраживании II в безазотистой среде Д, выращенными на I, содержание M3 в Д расы 2 начинало быстро понижаться (до следов через 2 часа). В Д H-1 через 2 часа оставалось половинное кол-во M3, и оно в дальнейшем понижалось медленно. Это показывает, что Д H-1 содержат устойчивую (конститутивную) и неустойчивую (адаптивную) мальтозимузу. Часть II см. РЖХим, 1960, № 17, 71219. Из резюме авторов

5Н223. Мойка и дезинфекция трубопроводов. Преображенский А. А. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 27—28.—Для интенсификации промывания труб (Т) и бродильных произ-вах рекомендуется воду подавать в нижнюю часть Т и сбрасывать в канализацию из верхней части Т. Для увеличения турбулентности в нижнюю часть Т нагнетают воздух, что интенсифицирует процесс мойки. Дезинфицирующий р-р при выдерживании в Т подвергают циркуляции. Ю. Ч.

5Н224. Фракционированная перегонка спиртных напитков. Hartmann G. Die fraktionierte Destillation bei Edelbranntweinen. «Alkohol. Ind.», 1960, 73, № 15, 391—394.—Показана эффективность методов разгонки на брекетификаторе и определения интенсивности аромата путем разбавления для оценки качества спиртных напитков и выявления возможных фальсификаций. Даны практич. указания для правильного проведения определений и приведены характерные показатели для виноградного спирта, коньяка, рома, арака, вишневой наливки и зернового спирта. Г. Опшьян

5Н225. Определение спирта в барде и лютерной воде. Malenke E. Die Bestimmung des Alkoholgehalts in der Schlempe und im Lutterwasser. «Branntweinwirtschaft», 1960, 100, № 18, 444—445 (нем.).—Рассмотрены возможные источники погрешностей при определении содержания спирта в барде и лютерной воде спиртомером в дистилляте последних. Даны указания для правильного проведения определения. Г. Опшьян

5Н226. Уточнение спиртометрии при переходе от объемных единиц измерения к весовым. Егоров А. С., Фертман Г. И. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 10—14.—Рассмотрены причины расхождений при учете спирта объемным и весовым измерением, которые являются результатом не учитывавшегося ранее влияния взвешивания в воздухе без приведения результатов взвешивания к истинному весу (в пустоте). Авторами произведен расчет новой таблицы для истисления кол-ва спирта при переходе от объемных единиц измерений к весовым при взвешивании спиртовых жидкостей в воздухе. Приведены таблицы для содержания (в л) безводн. спирта на 1 кг водно-спиртовой смеси различной крепости при 20° при взвешивании в воздухе. Дано сопоставление содержания безводн. спирта (в л) в 1 кг водно-спиртовых смесей, находящегося по табл. 4 ГОСТ 3639-47 и по новой таблице. Ю. Ч.

5Н227. Сообщение об исследованиях по технологии ромового производства на опытном заводе в Пуэрто-Рико. Benitez V. Rodriguez. A report on pilot plant studies on rum technology at Puerto Rico. «Sugar J.», 1960, 23, № 1, 34—35, 37, 39, 41, 43, 45, 47 (англ.).—Описаны опытный з-д, методы и направление исследований в области ромового произ-ва. Обсуждены изучаемые вопросы брожения, перегонки, старения, купажирования и методики анализов. Приведены некоторые результаты исследований и перечень опубликованных работ. Г. Опшьян

5Н228. Опыт Ленинградского ликеро-водочного завода по освоению и выпуску слабоалкогольных и газированных напитков. Азриелович С. С. «Спирт. пром-сть», 1960, № 6, 39—42.—Приведены разработанные Ленинградским з-дом технич. условия для газированных пушпей, рецептуры для некоторых видов пушпей (Черносмординового, цитрусовых) и технология схема производства. Ю. Ч.

5Н229. Возможность сокращения периода послеуборочного созревания ячменя. Maštovský Jiří, Karel Vladimír. Možnost zkrácení posklizňového dozrávání ječmene. «Kvasný průmysl», 1960, 6, № 7, 145—147 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Проведены предварительные опыты по ускорению прорастания ячменя путем увеличения проницаемости оболочек для O₂. Испытано предварительное окуривание зерна и обработка его перед замочкой различными хим. реагентами. Для окуривания брали смесь Rindite (I) (состоящую из

7 ч. этил. ацеталь. кол-ва 4. При 5-д прораст. 72%. И 6-часов в конц. 1%. На 54%, пр

5Н230. maßes 876—88. вия ра. соложке

5Н231. соб со. ния яч. malt. X

«J. Inst. ны лаб. логич. ле пре. довано. предва. мочке, дующе

Опыты. ных со. ва соло. ков и. при со. при 14. мочка. ных сл. териал. см. РЖ

5Н232. лов по. гриба. Укр. и. В отл. рата ч. часа т. ние 1. несо. более

соедин. росте. ков я. ются. амин. ные з. на по

5Н233. жени. der G. «Bran. (нем. ферм. прор. добан. на. П. ускор. носте. ся ви. а-ам. Пока. да (4. ного

5Н234. V á s

7 ч. этиленхлоридрина, 3 ч. дихлорэтана и 1 ч.  $C_2H_2Cl_4$ , ацетальдегид (II) и формальдегид (III); последние в кол-ве 0,06% по весу ячменя при 3-часовой обработке. При 5-дневном проращивании в контроле было 28% прорастания, при обработке I — 62%, II — 50% и III — 72%. Из других реагентов наиболее эффективными при 6-часовой обработке зерна оказались р-ры  $NH_4HF_2$  (IV) в конц-ии 0,0025% и хлорная известь (V) при дозах 1%. На 5-й день проращивания в контроле проросло 54%, при обработке IV — 97%, при обработке V — 95%.

Н. Баканов  
5Н230. Замочка ячменя. Gloetzel J. Über naturgemäßes Gerstenweichen. «Brauwelt», 1960, 100, № 46, 876—880 (нем.).—Обзорная статья. Рассмотрены условия рационального проведения замочки ячменя при соложении. Библ. 40 назв.

Р. Залмазюн  
5Н231. Изучение ячменя и солода. XVI. Новый способ соложения с применением повторного замачивания ячменя. Pollock J. R. A. Studies in barley and malt. XVI. Novel malting technique involving resteeeping. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 1, 22—27 (англ.).—Проведены лаборатор. опыты соложения ячменя по новой технологии, схеме, включающей повторную замочку его после предварительного частичного проращивания. Исследовано влияние на свойства солода продолжительность предварительного проращивания, т-ры воды при замочке, т-ры проращивания, продолжительность последующей стадии проращивания и других факторов. Опыты соложения ячменя кол-вами по 500 г в стеклянных сосудах емк. 2,7 л показали, что хорошего качества солод с большим выходом его (потери за счет ростков и дыхания порядка 4—5%) может быть получен при соложении по следующей схеме: замочка 24 часа при 14°; проращивание 72 часа при 14°; вторичная замочка 24 часа при 14—18°; снижение влажности внешних слоев зерна в потоке воздуха и выдерживание материала при 14° в течение 3 суток; сушка. Часть XV см. РЖХим., 1960, № 14, 59102.

С. Светов  
5Н232. Расщепление белков несоложенных материалов под действием ферментных препаратов плесневых грибов Аспергиллус орizei. Козловский Г. И. «Тр. Укр. н.-и. ин-т пищ. пром-сти», 1959, вып. 2, 36—43.—В отличие от солода протеиназы ферментного препарата (ФП) гриба при действии на гордеи в течение часа практически его не затрагивают. Это дает основание полагать, что применение ФП при переработке несоложенного сырья может способствовать получению более стойкого пива. Под действием ФП азотистые соединения пшеницы гидролизуются с наибольшей скоростью и полностью, медленнее протекает гидролиз белков ячменя и с незначительной скоростью расщепляются белки кукурузы. По глубине расщепления до аминокислот за 1 час на первом месте стоят кукурузные заторы (> 40%), на втором ячменные (~30%) и на последнем пшеничные (< 20%). Из резюме автора

5Н233. Влияние гибберелловой кислоты при соложении ячменя. Bártfay J., Osztróvsky. Wirkung der Gibberellinsäure auf die Herstellung von Gerstenmalz. «Brantweinwirtschaft», 1960, 100, № 13, 293—298 (нем.).—Гибберелловая к-та ( $C_{19}H_{22}O_6$ ) (I) повышает ферментативную, особенно  $\alpha$ -амилолитич. активность в прорастающем ячмене. Проведены опыты соложения с добавлением I к воде для замачивания и орошения зерна. Показано, что при воздействии I в конц-ии 1—3 мг/л ускоряется развитие проростка, повышается активность ферментов, расщепляющих крахмал. Получается высокоактивный солод с высоким содержанием  $\alpha$ -амилазы и хорошей декстринизирующей способностью. Показана возможность сокращения нормы затора солода (4% вместо 7%) и получения наиболее благоприятного соотношения мальтозы и декстринов в сусле.

В. Платонова  
5Н234. Высушивание слада в солодовнях. Vlček Václav. Sušení sylváků ve sladovnách. «Kvasný prů-

mysl», 1960, 6, № 7, 151—152 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Для утилизации слада легкого зерна, получаемого в размере до 0,25% по весу ячменя, предложен метод его высушивания без устройства сложных установок. Влажный слав помещают в ящики с дырчатым дном и стенками; после стекания излишней воды под ящики вентилятором или естественной тягой подают теплый воздух. Все операции с ящиками выполняются вручную. Способ практически проверен на старобрненском пивоваренном з-де. Даны 4 варианта схем сушильной установки для паровой и огневой сушки для з-дов различной мощности и с разными способами подачи под ящики сушильного агента.

Н. Баканов  
5Н235. Рациональные способы использования хмеля в пивоварении. Липшиц Д. Б. «Тр. Укр. н.-и. ин-т пищ. пром-сти», 1959, вып. 2, 232—252.—Обзор. Кратко описан разработанный в Украинском н.-и. ин-те пищевой пром-сти способ получения хмелевого экстракта; приведена схема и результаты испытаний процесса в пехе хмелевых экстрактов при Бердичевском пивзаводе. Библ. 56 назв.

Ю. Ч.  
5Н236. Потери экстракта при отделении хмелевой дробины. I—II. Schild E., Zangrando T., Jr. Über den durch die Entfernung der Hopfenreber entstehenden Extraktverlust. «Brauwissenschaft», 1960, 13, № 5, 150—156 (нем.); № 6, 186—194 (нем.; рез. англ.).—Предложен метод определения потерь экстракта (Э) пивного сусла (С) при отделении его от хмелевой дробины (ХД), без определения веса последней, по ф-ле, установленной на основании найденной зависимости между исследованной на содержание Э и воды пробой ХД и весом всей ХД. Для вывода ф-лы проведены 64 варки (на 14 пивоваренных з-дах ФРГ, Италии, Австрии и Голландии и несколько варок в Ин-те хим.-технологич. анализа Weihenstephan), в которых исследовано влияние различных факторов на извлечение Э и ХД на практике и зависимость сырой ХД от прессования. Выведена ф-ла  $IS = H \cdot e \cdot 50/A \cdot a \cdot U_1$ , в которой: IS — потеря сусла в процентах от общего кол-ва горячего сусла; H — кол-во добавленного хмеля (в кг); e — потери Э с сырой ХД (%); A — объем готового горячего сусла (л); a — содержание в нем Э (% вес./об);  $U_1$  — нерастворимые в-ва сырой ХД в процентах. Для расчетов по ф-ле необходимо определять только содержание воды и Э; кол-во добавленного хмеля, кол-во и конц-ия готового С известны из производственных журналов, а  $U_1 = 100 - (W + e)$ , где W — содержание воды в сырой ХД в процентах. Ф-ла дает среднее отклонение  $\pm 8\%$ . Установлено, что величина  $U_1$  постоянна и зависит от давления, под которым находится ХД. Повышение давления способствует уменьшению потерь. Рекомендуется, чтобы хмеледильник имел диаметр, при котором высота слоя ХД была 70—80 см; увеличение веса ХД облегчает отделение из ХД жидкости. Величина поглощения сусла (без прессования), по литературным данным, равная 6,6 л/кг, фактически определена как 4,9 л/кг хмеля, а потери Э соответственно вместо 0,5—2,5% установлены 0,36—0,7%. Для снижения потерь необходимо обеспечивать достаточно полное стекание жидкости из ХД, делая паузы в 10 мин. между стеканием и следующей промывкой. При контроле измеряют ареометром среднюю пробу жидкости, отжатой от ХД. Установлено, что интенсивное выщелачивание ХД не ухудшает качества и вкуса пива.

Р. Залмазюн  
5Н237. Высокие технологические качества болгарского пивоваренного хмеля. Бикова Виолета, Петров Величко. Болгарский пивоварен хмел притежава високи технологически качества. «Лозарство и винарство», 1959, 8, № 6, 50—53 (болг.).—Приведены результаты технологич. исследования пяти сортов пивоваренного хмеля (Вюртенберг, Халертау, Коно, Стризелшальтер и Савинский). При примене-



нии названных сортов получают пиво с высокими вкусовыми качествами удовлетворительной стойкости.

Г. Джилавадрава  
5Н238. О холодном помутнении пива; влияние на него режима сушки солода. Hartong B. D., Kretschmer K. F. Ein Beitrag zur Kältetrübungsfrage im Bier. Einfluß der Darrintensität auf die Kältetrübung. «Brauwelt», 1960, 100, № 50, 997—999 (нем.).—В лабор. условиях исследовано влияние режима сушки солода (С) на последующее образование в пиве холодного помутнения. В микроусловиях был приготовлен светлый С в кол-ве 2 кг. Одну часть С высушивали по режиму сушки для светлых С: влажность С 10% была достигнута при  $t$ -ре  $\leq 45^\circ$ , затем  $t$ -ра была поднята до  $60^\circ$  и С выдерживали при этой  $t$ -ре 4 часа. Другую часть С после такой обработки еще дополнительно сушили при  $80^\circ$  в течение 4 час. (для инактивации полифенолоксидазы). Из обеих частей С было приготовлено пиво. Осветленное пиво без фильтрации было разлито в бутылки в отсутствие доступа воздуха, пастеризовано и поставлено на хранение. Через 3 месяца цвет пива из С, высушенного при  $60^\circ$ , был темнее, чем из С сушки при  $80^\circ$ . При выдерживании проб (72 часа) в воде со льдом интенсивность холодного помутнения пива из С сушки при  $80^\circ$  была на 20% ниже второго образца. За это же время нарастание общего помутнения пива из С сушки при  $80^\circ$  было в 2 раза меньше, чем из высушенного при  $60^\circ$ . П. Б.

5Н239. Небиологическая муть в бутылочном пиве. Clark A. C. Non-biological haze in bottled beers. (A survey of the literature). «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 4, 318—330 (англ.).—Обзор литературы с 1911 г. по вопросам: методы измерения мутн (М), хим. состав и физ. свойства М, сравнение «холодной» и постоянной М, состав пива в связи с образованием М, аналитич. исследование компонентов (пива), способствующих образованию М; контроль стабильности в произ-ве пива. Библ. 172 назв. В. Платонова

5Н240. Определение хлоридов в пиве посредством ионного обмена. West Dwight B., Lautenbach Albert F. Determination of chlorides in beer by ion exchange. «Brewers Digest», 1960, 35, № 2, 45—48 (англ.).—В ионообменной колонке пробу пива приводят во взаимодействие с катионообменной смолой амберлит IR-120-H и в отходящей жидкости определяют  $\text{Cl}^-$  прямым титрованием  $r$ -ром  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии смешанного индикатора дифенилкарбазон + + бромфенол голубой. Метод обеспечивает хорошо воспроизводимые результаты и по точности не уступает полярографич. и опубликованному Hansen A. и Molgaard K. (Brygmesteren, 1958, 15, № 11, 229) методом определения хлоридов. По официальному методу А. О. А. С. при определении  $\text{Cl}^-$  в пиве получаются пониженные результаты. Установлено, что среднее содержание хлоридов в 50 образцах пива (3-дов США)  $\sim 247$  ч. на 1 млн. частей пива. В. Гурин

5Н241. Обеспечение эффективности работы пивоваренного завода. Stern G. R. Efficiency for a brewery. «Heat and Air Cond.», 1960, 24, № 4, 362—366 (англ.).—Рассмотрены различные системы нагрева (или охлаждения), вентиляции и кондиционирования воздуха в различных производственных помещениях пивоваренного з-да. Описаны применяемые системы и дана технико-экономич. оценка преимуществ и недостатков с точки зрения обеспечения нормальных условий для обслуживающего персонала и создания необходимых параметров воздуха ( $t$ -ра, относительная влажность, скорость движения) для различных цехов завода. С. Светов

5Н242. Автоматизированный блочный варочный цех вертикального типа. Nepustil Svatopluk, Haase Jaroslav. Vertikální automatizovaná bloková varna. «Kvasný průmysl.», 1960, 6, № 7, 148—150 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Для крупного пиво-

варенного з-да запроектирован шестичанный блочный варочный агрегат (А) емк. 250 гл, который будет построен на машиностроительном з-де в Градце Кралово. Конструкция А — вертикальная, полуавтоматизированная. А обеспечивает экономии пара 2,05 кг на 1 гл пива. А занимает площадь примерно в 3 раза меньшую, чем горизонтальные установки, что дает большую экономии при строительстве заводских корпусов (до 2430 м<sup>2</sup>) и в эксплуатационных расходах. Приведена схема установки и описана ее конструкция.

Н. Баканов  
5Н243. Новый метод производства пива непрерывным брожением. Hough J. S., Ricketts R. W. New method of producing beer by continuous fermentation. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 4, 301—304 (англ.).—Приведено описание и схематич. чертежи лабор. и пивоваренной установок для непрерывного брожения сула с применением хлопьевидных, хорошо осаждающихся рас пивных дрожжей (Д). Вытекающее из броильного аппарата пиво по существу не содержит Д, что упрощает его дальнейшую обработку. При непрерывном способе сокращается длительность брожения (до  $\sim 7$  час.) и снижается скорость размножения Д. Приведены результаты опытов (скорость брожения, содержание Д в пиве, скорость их размножения), проведенных с различными расами дрожжей, различающимися по их способности к образованию хлопьев. С. Светов

5Н244. Система охлаждения с принудительной циркуляцией хладагента. LeSeigneur L. A. Pumped recirculation system for carling's new plant. «Food in Canada», 1960, 20, № 7, 24—25 (англ.).—Описана установленная на новом пивоваренном з-де канадской фирмы Carling Breweries Ltd система охлаждения непосредственным испарением хладагента с использованием принципа принудительной циркуляции жидкого аммиака. Рассмотрены преимущества такой системы для предприятия производительностью  $\sim 1\,200\,000$  гл в год. С. С.

5Н245. Применение пропиленгликоля для регулирования температуры брожения. Read W. F., Neagle R. E. Propylene glycol in fermentation temperature control. «Brewers Digest», 1960, 35, № 8, 71—72, 77 (англ.).—Изложены преимущества применения водн. р-ра пропиленгликоля (I) в качестве охлаждающей жидкости вместо солевых р-ров. I не обладает коррозирующими свойствами и при его случайном утечке пиво не будет испорчено (допустимое кол-во примесей I без заметного изменения качества пива  $\leq 0,5\%$ ). На пивоваренных з-дах фирмы John Labatt Ltd (Канада) применяют 30%-ный водн. р-р (по объему) с добавлением в качестве ингибитора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в кол-ве 1% от веса р-ра. Приведены таблицы физ. свойств I и его р-ров различной конц-ии и результаты испытаний качества пива в состоянии протоплазмы дрожжей после 9 дней брожения при наличии в пиве I в кол-вах 0,1—10 об.%. С. Светов

5Н246. Применение детергентов и стерилизации на пивоваренных заводах. Comrie A. A. Detergents and sterilization in breweries. «J. Inst. Brew.», 1960, 66, № 2, 134—141 (англ.).—Изложены общие требования, предъявляемые к детергентам при очистке оборудования и помещений пивоваренного з-да. Рассмотрены свойства и области применения наиболее часто используемых детергентов и стерилизующих средств. Даны указания и советы о выборе и способах применения детергентов в зависимости от свойств обрабатываемых материалов (различных металлов, стекла и эмали, пластика и резины, строительных конструкций, бутылок) и стерилизующих в-в для различного оборудования (трубопроводов и закрытых сосудов, больших резервуаров и открытых поверхностей, бутылок и проб, фильтров и др.). Отмечена наблюдающаяся тенденция к замене ручного труда при очистке механи-

зирования  
ных мето  
борки.

5Н247.  
лителей  
cleaning  
(англ.).—  
разбрызг  
ручными  
выбора с  
проводы,  
троля); п  
детергент  
рации оч  
удаления  
и произв  
пустимы  
очистки  
детерген  
5Н248.  
ния вино  
винодели  
ны опыт  
в суш  
Гарс Луи  
зовый. Д  
ние гроз  
принцип  
сахара п  
в каме  
искусств  
белый, м  
меньшее  
готе; со  
ние.

5Н249.  
ристике  
р д з е  
СССР, 1  
ваний, п  
ных сор  
ных уча  
ноделия  
ны данн  
состава  
града с  
берне,  
Чхавери  
5Н250.  
ние кра  
Н. W.,  
ferment  
Res.),  
извлече  
красной  
града п  
казате  
 $\text{SO}_2$  с  
окраски  
снижае  
выше,  
суслом  
личны  
спирту  
вышен  
экстра  
опыта  
что пр  
можно  
Вина,  
страги  
ровани  
раске

5Н249.  
ристике  
р д з е  
СССР, 1  
ваний, п  
ных сор  
ных уча  
ноделия  
ны данн  
состава  
града с  
берне,  
Чхавери  
5Н250.  
ние кра  
Н. W.,  
ferment  
Res.),  
извлече  
красной  
града п  
казате  
 $\text{SO}_2$  с  
окраски  
снижае  
выше,  
суслом  
личны  
спирту  
вышен  
экстра  
опыта  
что пр  
можно  
Вина,  
страги  
ровани  
раске

зирования обработкой и к применению циркуляционных методов очистки оборудования вместо его разборки. С. Светов

5Н247. Очистка оборудования с помощью распылителей. Greenfield J. R. Improvements in spray cleaning. «Brewers' Digest», 1960, 35, № 7, 44—48, 52 (англ.).—Описаны преимущества мойки оборудования разбрызгиванием детергентов из распылителей перед ручными способами очистки. Рассмотрены вопросы выбора системы очистки (типа распылителей, трубопроводы, насосы, резервуары для р-ров, способы контроля); порядка проведения работ по очистке; выбора детергентов в зависимости от материала и конфигурации очищаемых поверхностей, характера и кол-ва удаляемых загрязнений. На основе лабор. испытаний и производственной практики приведены данные о допустимых т-рах очистки, частоте проведения операций очистки для отдельных видов оборудования и расходе детергентов. С. Светов

5Н248. Пути снижения потерь сахара при увяливании винограда. Охременко Н. С. В сб. «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 223—234.—Проведены опыты сравнительного увяливания ягод на кустах и в сушильных камерах для сортов Мускат белый, Гарс Левелю, Алиготе, Каберне, Саперави, Мускат розовый. Для некоторых сортов испытано бланширование гроздей в кипящей воде. В опытах установлена принципиальная возможность сокращения расхода сахара при увяливании винограда искусств. обогревом в камерах. Наибольшее сохранение сахара при искусств. увяливании обнаружено у сортов Мускат белый, Мускат розовый, Гарс Левелю, Саперави. Наименьшее сохранение сахара наблюдалось у сорта Алиготе; сорт Каберне занимал промежуточное положение. Ю. Ч.

5Н249. Биохимическая и технологическая характеристика промышленных сортов винограда Грузии. Беридзе Г. И. В сб. «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 95—131.—Приведены результаты исследований, проведенных в 1950—1955 гг., на 16 промышленных сортах винограда, произрастающих на коллекционных участках Ин-та садоводства, виноградарства и виноделия МСХ Грузинской ССР. В 20 таблицах приведены данные: механика, анализа, хим. состава сока, хим. состава и органолепич. характеристики вин из винограда сортов Ркацители, Саперави, Мцване, Цидка, Каберне, Горули — Мцване, Оджалеси, Усахелури, Чхавери, Пино, Крахуна, Хихви. Ю. Ч.

5Н250. Влияние  $SO_2$  и брожения на экстрагирование красящих веществ из красного винограда. Berg H. W., Akiyoshi M. The effect of sulfur dioxide and fermentation on color extraction from red grapes. «Food Res.», 1960, 25, № 2, 183—189 (англ.).—Интенсивность извлечения красящих в-в (КВ) и стабильность окраски красного сусла при брожении зависят от сорта винограда и конц-ии  $SO_2$ . Напр. у сорта Каринья эти показатели выше, чем у Цинфандель. Увеличение дозы  $SO_2$  с 100 до 250 мг/л сначала вызывает увеличение окраски, но интенсивность окраски к концу брожения снижается и сохраняющаяся окраска лишь немного выше, чем при дозе 100 мг/л. Опыты с небродившим суслом при экстрагировании 24 часа с добавлением различных доз  $SO_2$  и спирта показали, что увеличение спиртуозности способствует извлечению КВ и что повышение содержания  $SO_2$  с 100 до 250 мг/л ускоряет экстрагирование КВ, по сравнению с аналогичными опытами с бродившим суслом. Отсюда сделан вывод, что при брожении происходит снижение окраски, возможно, за счет конденсации КВ с ацетальдегидом. Вина, полученные путем брожения с последующим экстрагированием или путем предварительного экстрагирования с последующим брожением, по качеству и окраске были близки к винам, бродившим на мезге. И. Скурихин

5Н251. Роль органических кислот в образовании комплексов меди и железа в винах. Rankine B. C. Role of organic acids in complexing copper and iron in wine. «Austral. J. Appl. Sci.», 1960, 11, № 2, 305—315 (англ.).—Присутствие  $Cu$  ( $> 1$  мг/л) и  $Fe$  ( $> 10$  мг/л) в винах может вызвать появление кассов. Ионобменники не способны удалять металлы в комплексной форме, чем и объясняются противоречивые данные по этому вопросу. Автор исследовал условия образования комплексов  $Cu$  и  $Fe$  с органич. к-тами: лимонной, молочной, *l*-яблочной, янтарной и винной. Показано, что  $Fe^{3+}$  образует комплексы легче, чем  $Cu^{2+}$ . Наибольшей комплексообразующей способностью обладают лимонная и яблочная к-ты, затем винная и молочная, и не обладает янтарная. С увеличением pH от 3,0 до 4,2 комплексообразующая способность резко возрастает. Так же влияет и увеличение спиртуозности от 0 до 20°. Константа диссоциации малата меди в 20%-ном этаноле ( $K \times 10^{-3} = 3,9$ ) является более высокой, чем в воде ( $K \times 10^{-3} = 2,7$ ). Дубильная к-та также обладает заметной комплексообразующей способностью.

И. Скурихин  
5Н252. Индуцирование яблочно-молочного брожения. Webb R. B., Ingraham John L. Induced malolactic fermentations. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, 11, № 2, 59—63 (англ.).—Показано, что яблочно-молочное брожение вина можно вызвать внесением в небродившее сусло совместно чистых культур дрожжей и молочнокислых бактерий. Имеют значение раса дрожжей, вид бактерий и природа сусла. Для совместного брожения были пригодны расы *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*, обычно применяемые в виноделии Калифорнии. Яблочно-молочное брожение наиболее легко вызывали гетероферментативные кокки, затем — палочковидные бактерии и хуже — гомоферментативные кокки. На белом сусле брожение проходило хуже, чем на смеси белого и красного сусел. И. Скурихин

5Н253. Влияние  $SO_2$ , температуры, длительности хранения и типа закупорки на качество бутылочных сухих белых столовых вин. Ough C. S., Roessler E. B., Amerine M. A. Effects of sulfur dioxide, temperature, time, and closures on the quality of bottled dry white table wines. «Food Technol.», 1960, 14, № 7, 352—356 (англ.).—Белые столовые вина с добавлением  $SO_2$  100 или 200 мг/л разливали в бутылки и закрывали корковой пробкой (КП) или алюминиевой капсулой и хранили при 0, 12, 21 и 49° 1, 9 и 22 месяца. Органолепич. качества вин, хранившихся при 49°, оказались худшими во всех вариантах. Содержание свободного и общего  $SO_2$  при 0, 12, 21° незначительно изменялось к концу 22-месячного периода в вариантах с КП. Вина, хранившиеся при 0°, были более высокого качества, чем при повышенных т-рах. Вина с кол-вом  $SO_2$  200 мг/л были хуже, чем содержавшие 100 мг/л. Вообще при длительной выдержке качество вин ухудшалось. В бутылках, закрытых металлич. капсулой,  $SO_2$  уменьшалось быстрее, чем с КП. Рекомендуется хранить столовые белые вина при низкой т-ре и малой дозе  $SO_2$ . И. Скурихин

5Н254. Стабилизация вин при помощи ионобменных смол. Бегунова Р. Д., Захарина О. С. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 6, 8—12.—С целью предотвращения колл. помутнения нестойкие крепленые вина (Хирса, Портвейн белый) обрабатывали (в лабор. условиях) анионитами и катионитами СВС, СДВ-3 и КУ-2 в Na-форме. Применение анионитов не дало положительных результатов. Из указанных выше катионитов наилучшие результаты получены с маркой СДВ-3 — большая часть вин, обработанных СДВ-3, оставалась стабильной более года. Сравнение обработки вин катионитами с оклейкой показало, что ионобменная обработка является более эффективным средством, чем оклейка. Аналогичные результаты получены в заводских условиях при обработке СДВ-3

Хирсы и Портвейна — достигнуто увеличение стабильности с 17 и 77 суток до 324 и 341 суток при 18—22°. При обработке СДВ-3 Рислинга стабильность вина несколько увеличивалась (с 3 суток до 16—37), но помутнение не предотвращалось полностью. При органолептической оценке не найдено различий между опытными и контрольными креплеными винами; опытный Рислинг Черноморский получил оценку на 0,3 балла ниже, чем контрольный.

Ю. Чельцова

**5Н255.** Проблема санитарии технологического оборудования и емкостей в винодельческой промышленности и их разрешение. Overby Russell. Processing equipment and cooperative sanitation problems of the wine industry and their solution. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, 11, № 2, 90—92 (англ.).—В связи с появлением большого кол-ва нового оборудования и новых технологич. емкостей особое внимание на современном винодельческом заде должно уделяться их санитарии. Описаны приемы ухода за насосами, трубопроводами, танками и другим оборудованием.

И. Скурихин

**5Н256.** Проблемы санитарии в винодельческом производстве и их разрешение. Riddell James L. Sanitation problems of the wine industry and their solutions. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, 11, № 2, 88—90 (англ.).—Рассмотрена борьба с инфекцией при выращивании винограда (оприскивание виноградинок хим. реагентами, борьба с плесенью и т. д.) и на различных этапах технологии вина. Приведены примеры решения проблем санитарии в американском виноделии. См. также реф. 5Н255.

И. Скурихин

**5Н257.** О некоторых вопросах производства шампанского резервуарным методом. Чанидзе Э. Э. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 5, 11—14.—Показано, что коньячный спирт, добавляемый в ликер при произ-ве резервуарного шампанского при термич. обработке, может быть источником появления в вине сивушных тонов. Автор предлагает отказаться совсем от введения коньячного спирта в ликер резервуарного шампанского, поскольку при внесении ликера, без его подкрепления, кол-во спирта в вине увеличивается за счет вторичного брожения на 1—1,2 об.%. Для приготовления экспедиционного ликера, при бутылочной шампаннизации автор рекомендует применять коньячный спирт 10-летней выдержки.

Ю. Ч.

**5Н258.** Сравнительное изучение автолизатов различных видов дрожжей. Попова Е. М., Пучкова М. Г. В сб.: «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 53—59.—Для выяснения зависимости между влиянием дрожжевых автолизатов (ДА) на качество шампанских вин и хим. составом ДА проведено сравнительное исследование автолитич. смесей (АС), полученных из чистых культур шампанских дрожжей (Д), прессованных пекарских Д и осадочных акратофорных. АС из пекарских и шампанских Д по хим. составу близки между собой. АС из осадочных шампанских Д значительно беднее аминным N, P и глютамином в восстановленной форме, чем АС двух первых образцов Д. Методом хроматографии на бумаге в АС обнаружены 14 аминокислот без их качеств. различия между тремя образцами исследованных дрожжей.

Из выводов авторов

**5Н259.** Характеристика хересных дрожжей Узбекистана. Шахсуварян А. В. В сб.: «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 79—87.—При испытании 40 сортов винограда были обнаружены дрожжевые пленки спонтанного происхождения на молодом вине 10 сортов винограда (Тербаш, Паркентский розовый, Серексия розовая, Баян-Ширей и др.). Из пленок выделено 175 чистых культур дрожжей (Д), которые по морфолого-биохимич. признакам отнесены к хересным Д. *Saccharomyces uvarum* var. *cheresiensis* nov. var. Kudriavtzev. Большая часть исследованных рас Д образует споры. Многие из выделенных Д являются спиртоустойчивыми, образуя пленки в вине с 15—

16 об. % спирта. Оптимальный pH для узбекских Д 3,6—3,8; пленка не развивалась при pH 2,6—3,2. Оптимальная т-ра для Д 20—25°; из испытанных 9 рас Д расы 134, 84, 18 и 12 образовали алдегиды за 15 дней (в мг/л) в кол-вах 188, 195, 374, 428 и за 30 дней соответственно: 777, 792, 725 и 708. За те же сроки образование ацеталей составило (в мг/л) 47, 95, 71 и 75 и 102, 106, 113 и 106.

Ю. Чельцова

**5Н260.** Факторы, определяющие мадеризацию вин в герметической таре. Берг В. А., Преображенский А. А. В сб.: «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 60—78.—Исследована скорость поглощения O<sub>2</sub> мадерным материалом при 60° в зависимости от различного кол-ва дубильных в-в с периодич. определением в вине кислородного числа. Установлено, что для успешного проведения мадеризации в герметич. таре необходим доступ O<sub>2</sub> ≥ 250—300 мг/л. Степень насыщения O<sub>2</sub> ускоряется барботажом. При мадеризации в герметич. таре крепких виноматериалов, приготовленных по обычной технологич. схеме, получена типичная мадера без дополнительного внесения дубильных в-в. Для ускоренной мадеризации при произ-ве ординарной мадеры рекомендуется дополнительное внесение дубильных в-в (в виде дубовых стружек или других материалов). Мадеризация в присутствии дрожжевых осадков повышает качество мадеры.

Из резюме авторов

**5Н261.** Контроль качества вин и санитария. Rossi E. A., Jr. Quality control and sanitation. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, 11, № 2, 96—99 (англ.).—Санитарный контроль в виноделии включает в себя также микробиологич. контроль. Рассмотрены мероприятия, предупреждающие появление нежелательных микроорганизмов на поверхности оборудования и емкостей, а также способы борьбы с инфекцией вин.

И. Скурихин

**5Н262.** Биокатализаторы обмена веществ, содержащиеся в виноградных винах и винограде. Попов К. С. В сб.: «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 261—285. Обзор. Приведены данные о содержании в винах витаминов и других в-в, обладающих биокаталитич. действием (напр., микроэлементов, аминокислот, антибиотич. в-в). Рассмотрены перспективы произ-ва малоспиртуозных вин.

Ю. Ч.

**5Н263.** Определение фенольных соединений и гидроароматических оксикарбоновых кислот в винограде, вине и других напитках. Hennig K., Burkhardt R. Detection of phenolic compounds and hydroxy acids in grapes, wines, and similar beverages. «Amer. J. Enol. and Viticult.», 1960, 11, № 2, 64—79 (англ.).—Перевод статьи тех же авторов. См. РЖХим, 1959, № 9, 33073; № 11, 40404.

И. Скурихин

**5Н264.** О применимости периодатного метода определения глицерина в сладких и ароматизированных винах. Procopio Mario, Antonia Mario. Contributo all'estensione dell'applicabilità del metodo al periodo nella determinazione della glicerina nei vini dolci e aromatizzati. «Riv. viticolt. e enol.», 1960, 13, № 7, 242—246 (итал.).—Авторы модифицировали ранее опубликованный периодатный метод определения глицерина в винах (A. Q. Vasconcellos e Lencastre: A Glicerina nos vinhos do Porto e nos Vinhos de pasto. Ed. Istituto do vinho do Porto, 1946). Указанный метод при определении глицерина в сладких винах и вермутах дает вполне удовлетворительные результаты в сравнении с официально принятым в Италии методом Semishon-Flanzy.

И. Скурихин

**5Н265.** Содержание бора в винах Пальмы (Италия). Bruno Ettore. Contenuto di boro nei vini di Palmi. «Rassegna chim.», 1960, 12, № 2, 20—23 (итал.).—Приведен подробный обзор литературы о содержании B в винах и методах его анализа. Описан колориметрич. метод определения B с применением ацетилизализатора. В 15 итальянских винах из района Пальмы со-

держани  
на H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>  
5Н266.  
мального  
Ga g o l  
alla deter  
to nei vi  
boracifer  
233 (ита  
Bionda и  
итальян  
винах ко

5Н267.  
перегонк  
«Виноде  
На Анап  
перегон  
струиро  
пищевой  
произве  
шарантс  
регонке  
ный спи  
кол-во  
ших спи  
хвостов  
получае  
наибол  
(7,94, 8,  
роле 7,9  
регонко  
мнимым.  
сорта п  
вой фра  
с перио  
зультат  
аппарат  
рата пр  
влен в  
э-де. Эк  
повыше  
кращен  
регонки

5Н268.  
разного  
виногра  
ском ко  
выдерж  
под вы  
КС, хри  
повыше  
234—33  
334—59  
дубиль  
во все  
при вы  
3,46—4,  
сталия

5Н269.  
Бар  
1960, №  
ния на  
и конь  
При ви  
но обр  
стружк  
мешив  
в опы  
дегидо  
ние гр  
стружк  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
5-крат



держание В колебалось от 37,95 до 53,15 мг/л в расчете на  $H_2BO_3$ . И. Скурпхин 5Н266. Дальнейшие опыты по определению максимального содержания бора в итальянских винах. Garoglio P. G., Perticucci T. Ulteriori contributi alla determinazione dei limiti massimi del boro contenuto nei vini italiani, con particolare riguardo alle zone boracifere. «Riv. viticolt. e enol.», 1960, 13, № 7, 229—233 (итал.).—Проведено определение бора по методу Bionda и Ciurlo (см. РЖХим, 1960, № 12, 49713) в ряде итальянских вин. Содержание бора в 14 исследованных винах колебалось от 17,1 до 39,3 мг/л (на  $H_2BO_3$ ).

И. Скурпхин 5Н267. Получение коньячного спирта непрерывной перегонкой. Агабальянц Г. Г., Маслов В. А. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 5, 3—8.—На Анапском винозаводе испытана модель коньячного перегонного аппарата непрерывного действия, сконструированная на основе схемы Краснодарского ин-та пищевой пром-сти, обеспечивающей возможность воспроизведения режимов и процессов, характерных для шарантского метода перегонки. При непрерывной перегонке с отбором хвостовой фракции получен коньячный спирт (КС), содержащий относительно меньшее кол-во примесей (фурфурола, средних эфиров и высших спиртов). При непрерывной перегонке без отбора хвостовой фракции получен КС, по составу близкий к получаемым при периодич. перегонке и получивший наиболее высокие баллы при органолептической оценке (7,94, 8,15, 8,05 балла), при балльных оценках в контроле 7,92, 8,05 и 7,83. КС, полученные непрерывной перегонкой с отбором хвостовой фракции, получили миним. оценки (7,53, 7,62, 7,6 балла). Выход КС первого сорта при непрерывной перегонке без отбора хвостовой фракции был увеличен на 17,8—20% по сравнению с периодич. перегонкой. На основании полученных результатов предложена схема коньячного перегонного аппарата (приведено описание), монтаж такого аппарата производительностью КС ~20 дкл/час осуществлен в конце 1959 г. на Майкопском ликеро-водочном з-де. Эксплуатация аппарата показала возможности повышения выхода КС первого сорта на ≥25%, сокращения расхода пара и автоматизации процесса перегонки. Ю. Чельцова 5Н268. Созревание коньячного спирта в бочках разного возраста. Сирбиладзе А. Л. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 5, 14—16.—На Тбилиском коньячном з-де молодой коньячный спирт (КС) выдерживали в новых бочках и бочках, бывших ранее под выдержкой КС в течение 10—12 лет. В опытных КС, хранившихся в новых бочках, было относительно повышено кол-во летучих к-т 308—416 мг/л (в старых 234—336 мг/л); общее кол-во к-т в новых бочках 334—593 г/л (в старых 305—458 мг/л); повышено кол-во дубильных в-в. Показатели Eh и rh при выдержке КС во всех вариантах уменьшались. Перекисные числа при выдержке в старых бочках лежали в пределах 3,46—4,40 мг/л, в новых 2,66—4,57. Потери спирта составляли: в старых бочках 2,9%, в новых 4,2%. Ю. Ч. 5Н269. Об ускорении старения коньячного спирта. Барикян Х. Г. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 6, 12—14.—Исследовано влияние перемешивания на процессы диффузии между дубовой древесной и коньячным спиртом (КС) при выдержке последнего. При выдерживании КС в присутствии предварительно обработанных горячей и холодной водой дубовых стружек в течение 2 и 3 суток (т-ра 28—30°) при перемешивании в лабор. качалке Бунина (250 кол/мин) в опытный КС отмечено уменьшение содержания альдегидов и увеличение — ацеталей и иногда — появление грубости во вкусе. При спец. обработке дубовых стружек (холодной водой 3 часа, 1—2%-ным р-ром  $Na_2CO_3$  30—40 мин. при 20°, кипячение в воде 1 час и 5-кратная промывка холодной водой) при последую-

щем настаивании с КС (при встряхивании) отмечено снижение кол-ва альдегидов с 35,4 до 30,5 мг/л, увеличение ацеталей с 88,5 до 115,8 мг/л и дубильных в-в с 125 до 162,8 мг/л; дегустационная оценка повысилась с 7,0 до 7,4 балла. Аналогично испытано влияние на созревание КС гидролизного лигнина в кол-ве 5—10 г/л. В хим. составе обработанного КС наблюдалось снижение альдегидов, эфиров и увеличение экстракта, летучих к-т, фурфурола, ацеталей и дубильных в-в; дегустационная оценка повысилась с 7,0 до 7,2 балла.

Ю. Чельцова 5Н270. Некоторые вопросы химии и биохимии коньячного производства. Сисакян Н. М., Егоров И. А. В сб. «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 5—15.—Обзорная статья, в которой рассмотрены зависимость свойств коньяков от исходных виномастеризов, роль дубовой кленки в формировании качеств. особенностей коньячных спиртов, типы коньяков (с точки зрения необходимости создания более рациональной классификации отечественных коньяков).

Ю. Ч. 5Н271. Ферментативная обработка полифенолсодержащих коньячных спиртов и коньяков с целью ускорения их созревания. Валюжинич Е. Н., Герасимова А. В., Картавченко П. К., Чельцова Ю. С. В сб.: «Биохимия виноделия». 6. М., АН СССР, 1960, 16—30.—Установлено положительное влияние обработки препаратом полифенолоксидазы (ПФО) на дегустационные качества коньячных спиртов и обычных коньяков, что подтверждает литературные указания о возможной роли окислительных ферментов при созревании коньячных материалов. Положительному действию ПФО благоприятствовал относительно более высокий pH среды (4,2), по сравнению с pH 3,3—3,0. Отдельные образцы коньячных материалов, обработанные ПФО, получили оценки на 1,0—1,3 балла выше по сравнению с контрольными. Относительно более высокий pH среды сам по себе является фактором, благоприятствующим развитию в коньячных материалах более высоких органолептических качеств.

Из резюме авторов 5Н272. Переработка отходов виноделия на эфиромасличных предприятиях. Разуваев Н. И., Огородник С. Т., Фадеев А. И. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 7, 32—34.—Сладкие виноградные выжимки (ВВ) из разных сортов винограда и винные дрожжевые осадки для получения виннокислой извести и этилового спирта на Крымском эфиромасличном з-де экстрагировали водой при 70° при барботировании паром 15 мин. в батарее из 4 перегонных аппаратов (А) емк. 4000 л. Из свежих ВВ с влажностью 53,2%, содержанием сахара 3,35% и винной к-ты (I) 11,3 г/л получен экстракт, содержащий сахара 6,78%. После сбраживания дрожжами при 28—30° (48 час.) дистиллировали спирт с крепостью: в начале отгонки 50 об.%, в конце <3 об.%. Из барды при добавлении  $CaCl_2$  (2,5 кг на 1 т ВВ) и известкового молока (10%-ного, 1 кг известки на 12 кг воды) получали осадок виннокислой извести. Всего переработано 17 т ВВ, получено: 28,9 дкл спирта-сырца (в пересчете на 100%-ный), 55 кг I (83% от ее исходного кол-ва) в виде виннокислой извести. Отмечается, что внедрение переработки отходов виноделия на эфиромасличных з-дах может без ущерба для основного произ-ва ликвидировать сезонность в работе эфиромасличных предприятий. С. Вирезуб

5Н273. Применение бентонита в виноделии. Вечар А. С. Применение бентонита у виноделов. «Вестн. АН БССР. Сер. биол. н., Изв. АН БССР. Сер. биол. н.», 1960, № 3, 39—46 (белорусск.).—Кратко изложено содержание доклада на Всесоюзной научно-технич. конференции по плодово-ягодному виноделию 19—21 июня 1959 г. в г. Минске. Ю. Ч.

5Н274. Опыт применения катионообмена при производстве плодово-ягодных соков и вин. Агабаль-

янц Г. Г., Дрбоглав Е. С. «Виноделие и виноградарство СССР», 1960, № 6, 4—8.—Предназначенные для плодово-ягодного виноделия соки сливовый, яблочный и грушевый обрабатывали в колонке смолой КУ-2 в Н<sup>+</sup>-форме. Обработанные соки были стабильны > 90 суток и до 2,5 лет при 20°. Спец. опытами показано, что стабильность обработанных ионообменниками соков обуславливалась дефицитом в них N-веществ. При введении в соки, обработанные катионитами, N-веществ (NH<sub>4</sub>OH или фосфорнокислого NH<sub>4</sub>) соки могут быть нормально сброжены дрожжами.

Ю. Чельцова

5H275. Технология спирта. [Учебник для технол. специальностей пищ. вузов]. Климовский Д. Н., Стабников В. Н. М., Пищепромиздат, 1960, 515 стр., илл., 12 р. 80 к.

5H276. Физико-химические основы производства спирта. Феррман Г. И., Шульман М. С. М., Пищепромиздат, 1960, 259 стр., илл., 9 р.

5H277. Вино и его обработка. Carniel Pier Luigi. Il vino e la sua lavorazione. Nuova ed. Milano, A. Vallardi, 1959, 196 p., ill., 325 L. (итал.)

5H278. Виноградные вина и коньяки Грузии. Изд. 2-е, доп. и переработ. Азарашвили П. Б. М., Пищепромиздат, 1960, 147 стр., илл., 4 р. 80 к.

5H279. Справочник по вину. К вопросу о вине и спиртовых напитках. Изд. 4-е перераб. Vinordbog. Lidt om vin og spirituos. A. aend. udg. S. I., Haase, 1959, 98 s., ill., 7,00 kr. (датск.)

5H280. Наладка и эксплуатация поточных линий на ликеро-водочных заводах. (Из опыта работы Моск. ликеро-водочного завода). Бачурин П. Я. М., Пищепромиздат, 1960, 123 стр., илл., 1 р. 90 к.

5H281. Способ приготовления высокоосахаренных картофельных заторов. Burger Mikuláš, Beran Karel. Způsob přípravy bramborových zápar v vysoké sacharisace. Чехосл. пат. 92881, 15.11.59.—Для более глубокого осахаривания картофельных заторов применяют препарат *Aspergillus niger* (A. n.). При выдувании разваренного картофеля в заторном чане поддерживают т-ру 60—65°, а после выдувания и перемешивания 65—75°; pH затора регулируют на уровне 4—5. Пример. Обычно разваренный картофель выдувают в заторный чан, куда предварительно вносят и смешивают с водой 1/3 часть препарата А. н.; т-ра не должна быть > 60—65°. По окончании выдувания т-ру повышают, но не > 65—70°, при которой выдерживают затор 1 час. Целесообразно затор предварительно подкислить до pH ~ 4—4,5. Для окончательного осахаривания остальную часть препарата А. н. можно добавлять в различные моменты, напр. в расхоложенный затор перед началом брожения; при хорошем качестве препарата А. н. его берут для осахаривания затора ~ 10% по весу крахмала. Преимущество способа (сравнительно с солодовым): продукты гидролиза крахмала главным образом получаются в виде глюкозы; брожение может быть сокращено на 24 часа; выход спирта повышается на 11%; более высокие т-ра затора и кислотность предохраняют процесс брожения против пифекции, а отсутствие в заторе аминокислот и других в-в, вносимых обычно с солодом, повышает качество сырого спирта.

Н. Баканов

5H282. Производство спиртовой бражки из крахмала. Тани Хатитаро, Тани Хисао. Тани Йосино. Японск. пат. 1098, 15.02.57.—1125 кг очищ. хорошо промытого крахмала загружают в двухкорпусный бродильный чан, добавляют 2700 л затора, 500 г амлазы и нагревают до 70°. После разжижения смеси ее подогревают до 90°, затем охлаждают до 60°, добавляют 450 л рисового солода и в течение суток выдерживают при 50—55° и получают ~ 3600 л осахаренного затора. К осахаренному затору добавляют 1,0 г пантотеновой

к-ты (I) или смесь состава: 1,0 г I и 1,0 г витамина B<sub>6</sub> или состава 0,8 г I, 0,8 г витамина B<sub>6</sub>, 2,0 г гексагидрогексаоксисбензола, 0,016 г биотина, 2,0 г амида никотиновой к-ты, в качестве ускорителя брожения добавляют 2000 г глутамината Na или 400 г аспарагина, аспарагиновой к-ты или аспарагиновокислого Na. К части этой смеси (360 л) добавляют 0,9 л молочной к-ты и охлаждают до т-ры < 10°, добавляют 27 л рисового солода и вносят культуру спиртовых дрожжей, и обычным методом приготавливают спиртовые маточные дрожжи. К маточным дрожжам методом доливок добавляют полученный ранее осахаренный затор (из 3600 л указанных выше) порциями в несколько приемов 540 л, 540 л, 1080 л и 1080 л; бродящую массу выдерживают в течение 2 суток при 12—15° и 3—5 суток при 10—12° при периодич. перемешивании. По окончании брожения получают ~ 4140 л хорошей спиртовой бражки.

М. Кирпша

5H283. Приготовление козди. Кимура Сайити. [Тонно сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5047, 16.07.57.—Исходным сырьем для получения козди является измельченный или пророщенный ячмень. Для предупреждения разрушения содержащихся в ячмене ферментов его не подвергают предварительной принудительной сушке. Ячмень загружают в дрожжерастильный аппарат, где поддерживают постоянную т-ру и постоянную влажность; одновременно вместе с ячменем вносят засевную культуру козди, некоторое кол-во конц. осахаренного р-ра крахмала, 5—10% виноградного сахара, 0,5—1,0% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и в качестве антисептика формалин из расчета 1 ч. на 2000—3000 ч. ячменя. Т-ра в дрожжерастильном аппарате 37 ± 1°.

М. Кирпша

5H284. Способ глубинного окислительного сбраживания водных растворов спиртов уксусными бактериями. Hromatka Otto, Ebner Heinz. Způsob podhladinového oxydačního zkvašování vodných roztoků primárních alkoholů octovými bakteriemi. Чехосл. пат. 87071, 15.09.57.—Окисление водн. р-ров первичных спиртов в CH<sub>3</sub>COOH производят путем глубинного непрерывного сбраживания спиртосодержащих заторов культурами уксусных бактерий, фиксированными на спец. носителях, находящихся в нескольких бродильных чанах, последовательно соединенных в ряд. Во время брожения через жидкость продувают газ, содержащий O<sub>2</sub>. Откачку бродильной жидкости и подачу свежей производят непрерывно. Пример. 640 г влажных буковых стружек, связанных в пучок и содержащих на своей поверхности культуру уксусных бактерий, были подвешены в стеклянном цилиндре высотой 3 м и диам. 45 мм, наполненном 3500 мл вина. Через дно цилиндра, выполненное из пористого стекла с отверстиями в 5—15 м, непрерывно продували воздух. Оптимальную т-ру 30° поддерживали посредством обогревающей цилиндры рубашки. В течение первых 16 час. воздух подавали в кол-ве 20 л/час, после чего буковые стружки были изъятые. Брожение продолжалось в общем 68 час. до полного окисления спирта. Учитывая возросшую интенсивность окисления к концу процесса, с 57 часа брожения подача воздуха была увеличена до 40 л/час. Для окисления можно использовать натуральное или закислое вино, сульфитную спиртовую бражку. Аналогично могут быть сброжены р-ры бутилового и пропилового спиртов, р-ры 1—4-бутилглюколя, их смеси с глицерином в качестве продуктов, кроме уксусной к-ты, масляной и других жирных кислот.

Н. Баканов

5H285. Способ производства 2-кето-1-идоновой кислоты и ее солей. Färber Gerhard, Vondrová Olga, Lukšik Bedřich. Způsob výroby kyseliny 2-keto-1-idonové a jejích solí. Чехосл. пат. 87081, 15.09.57.—2-кето-1-идоновую к-ту (I) и ее соли получают глубинным брожением с применением культуры *Pseudomonas cypchro* (P. c.) на среде, содержащей смесь

мина В, сагадроникоти-добавля-на, аспа- К части к-ты и ого соло- обычным дрожжи. бавляют 0 л ука- в 540 л. роживают при 10— ни бро- бражки. Кирпша эй и т. ат. 5047, одзи яв- ень. Для ячмене той при- жжерас- тоянную о вместе екоторое 10% ви- ONH, и 1 ч. на пом ап- Кирпша сбражи- актерия- об род- tokū pī- сл. пат. ричный ного не- заторо- зыми на родиль- ряд. Во з, содер- подачу з влаж- и содер- жих бак- е высо- м. вина. го стек- одували послед- ние пер- е, после ние про- я спир- сления воздуха можно о, суль- быть спиртов. нием в ядной и Бакапов кой кие- drova kyseliny 87081. лучают ы Pseu- й смесь

И-идоновой (II) и d-глюконовой (III) к-т или их солей. Действием питамма Р. с., изолированного методом двухфазной селекции, образующаяся 2-кето-d-глюконовая к-та расщепляется на более низкие, не восстанавливающие соединения, а образующаяся I накапливается в среде, из которой может быть выделена. Добавлением новых порций культуры процесс поддерживают в условиях, исключающих изменение направления брожения. Пример. В чашку Петри, содержащую 20 мл 2—5%-ного р-ра питательной среды из смеси солей II и III, автолизата и 1—3% желатины или агара, засевают культуру Р. с. Из наиболее активной зоны колонии делают посев в жидкую среду того же состава. Полученную жидкую культуру переносят в производственную питательную среду, содержащую II и III. Брожение протекает при 28—30° 17—42 часа. Выход I достигает 95—98% от теоретически возможного. Н. Бакапов

5Н286. Способ и установка для получения зеленого солода из ячменя.—Sätt och anordning för framställning av grönmalat av korn. [A. Skantze, J. I. Andersson, K. A. Cervin]. Шведск. пат. 170244, 2.02.60.—Установка для непрерывного солодования ячменя состоит из последовательно установленных вращающихся горизонтальных барабанов (Б) для замочки, равномерного увлажнения и проращивания. Б для замочки имеет цилиндрич. кожух с плоским днищем, внутри Б и по всей его длине проходит шнек, наружные кромки витков его прикреплены к стенке кожуха Б, а внутренние свободны, оставляя в Б внутренний коаксальный цилиндрич. объем; круглое загрузочное отверстие для ячменя и воды Б находится в центре одного днища, целевидное разгрузочное занимает четверть длины окружности кожуха между днищем другого конца Б и первым ближайшим витком шнека; в стенке выходного конца Б прорезано для стока воды несколько круглых, затяннутых сеткой, отверстий. Б для равномерного увлажнения набухшего ячменя отличается от предыдущего равномерным шагом шнека и числом отверстий для стока воды в стенке кожуха, по одному на каждый межвитковый промежуток шнека. Во время перемещения ячменя его обрызгивают водой из осевой разбрызгивающей трубы. В Б для проращивания ячменя, таком же как и предыдущий, на внутренних кромках шнека укреплен коаксальный кожух цилинд. упирающийся в днища и выделяющий замкнутое межвитковое пространство шнека, с лопатками в каждом межвитковом промежутке на стенках внутреннего цилиндра для перемешивания ячменя. Приложение 5 схематич. чертежей.

К. Герцфельд  
5Н287. Способ удаления горечи из экстрактов, получаемых из солодовых ростков.—Verfahren zum Entbittern und Genußfähigmachen von Malzkeimextrakten. [Christiane Schmidt]. Пат. ФРГ 1046993, 25.06.59.—В дополнение к выданному ранее патенту на способ приготовления полноценного пищевого экстракта из солодовых ростков (РЖХим, 1959, № 16, 58795) патентуется способ удаления горьких в-в из водн. вытяжки из солодовых ростков. Полученные вытяжки пропускают через понооменную колонку (60 × 1,5 см), заряженную спец. понооменником слабодиссоцирующей или сильнокислой природы (Левазит в Н-форме фирмы Байер). В первый момент пропускания возможна сорбция аминокислот и некоторых N-содержащих в-в белковой природы, но в дальнейшем они вытесняются горькими в-вами и нацело переходят в осветленный и лишенный горечи фильтрат. Кислотность готового экстракта повышается. Если кислотность исходной вытяжки недостаточна, ее можно повысить биолитич. путем, подвергнув зеленый солод брожению молочнокислыми бактериями. Желательно удаление из вытяжки, подлежащей обработке на понооменной колонке, высокомолекулярных форм белка кипячением, или обработкой протеолитич. препаратами. Потребности

замены отработанных колонок определяют органолептически по появлению горечи в стекающем фильтрате.

П. Буковский

5Н288. Способ получения пива с раздельным охмелением сусла. Specht Walter, Schultheis Wilhelm Eberhard, Bienz Otto. Verfahren zur Herstellung von Bier. [Ultra-Technik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 973114, 3.12.59.—В дополнение к основному патенту (РЖХим, 1958, № 19, 65806) на способ раздельного охмеления сусла при изготовлении пива запатентован уточненный режим раздельного приготовления экстрактов горьких и дубильных в-в хмеля, способ их использования при охмелении сусла. Определенное кол-во хмеля в затормоч. чане смешивают с холодной водой (0—20°) и при помешивании выщелачивают дубильные в-ва (ДВ) ~1/2 часа. При этом на 1 кг хмеля берут 17—20 л воды. По окончании экстракции слегка приоткрывают кран и жидкость спускают в сусловарочный котел. К оставшейся хмелевой дробине добавляют горячую воду, лучше первое сусло или промытую воду и обрабатывают ультразвуком. Экстрагирование хмеля проводят ~1,5 час.; в первые 0,5 часа т-ру доводят до 100° и далее при этой т-ре обрабатывают еще 1 час. При кипячении сусла с экстрактом ДВ достигается хорошее образование бруса и большая часть высокомолекулярных форм белка удаляется. Через 0,5 часа от начала кипения сусла в сусловарочный котел подкачивают экстракт горьких в-в с таким расчетом, чтобы по окончании перекачки сусло кипятилось еще 1 час. Оставшуюся хмелевую дробину выбрасывают, или, для придания пиву более заметной терпкости, направляют в сусловарочный котел вместе с экстрактом. По данным автора, применение ультразвука, раздельное во времени применение экстрактов ДВ и горьких в-в, способствует лучшему использованию горьких в-в хмеля и снижению его расхода на ~40%. Подчеркивается возможное воздействие на вкус пива за счет рационального использования ДВ хмеля.

П. Буковский

5Н289. Способ изготовления алкогольных неопьяняющих напитков, содержащих фруктозу и фруктозаны. Just Felix. Verfahren zur Herstellung von fruktose- u. fruktosanhaltigen, nicht berauschenden, alkoholischen Getränken. [Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin]. Пат. ФРГ 972893, 22.10.59.—Способ предусматривает получение алкогольных, слабо или совсем неопьяняющих напитков (Н), сходных с пивом (П), обладающих высокой калорийностью и содержащих несбраживаемые продукты гидролиза я-в клубней топинамбура (Т). Гидролизинулина клубней Т проводят, напр., в сусле или молодом П при нагревании, с подкислением или без него, или при помощи ферментов, гидролизующих главным образом фруктозаны (Ф). Получаемые Н имеют высокую степень сбраживания, содержат больше кол-ва Ф и фруктозы (И), полезны для диабетиков. Примеры. 1) 1 гл молодого П и 100 кг нарезанных клубней Т нагревают под давлением 20 мин.; массу охлаждают, отфильтровывают или отпрессовывают и получают 160—170 л 12%-ного П (мальцбюр), экстракт которого состоит на 3/4 из I и Ф; прибавляют дрожжи для сбраживания, по достижении необходимой степени сбраживания останавливают брожение пастеризацией, центрифугированием или фильтрацией; 2) поступают как в примере (1), затем прибавляют к молодому П чистого алкоголя до содержания его 5—6%, подвергают дображиванию, получают Н с винным привкусом, с содержанием алкоголя 6—8%, 10—12% истинного экстракта (2/3 которого состоит из I) с незначительным опьяняющим действием; 3) 1 гл темного солодового сусла, с плотностью 14—16° Вё, нагревают с 100 кг сырого или с 25 кг сухого нарезанного Т, подкисляют, если нужно, до pH 4—5; охлаждают, отделяют сусло, подвергают его сбраживанию верховыми дрожжами, прекращают



брожение как в примере (1); Н употребляют как таковой или с прибавлением к нему алкоголя; 4) сусло из 1 ч. солода и 4—5 ч. разваренного Т кипятят с хмелем, сбрасывают дрожжами; получается Н, похожий на пиво.

**5Н290.** Сепаратор для осветления жидкости, например готовых вин. Влодавский Е. И., Потков Г. А. Авт. св. СССР 120161, 21.05.59.—Сепаратор (С) является усовершенствованием С по авт. св. СССР 108928 (см. РЖХим, 1960, № 23, 94263), в котором с целью улучшения осветления жидкостей с высокой конц-ией тонкодисперсной фазы, взамен расположенного в центре барабана (Б) пакета тарелок, установлены концентрич. фильтрующие поверхности. Другой особенностью С является то, что для осветления жидкостей с низкой конц-ией тонкодисперсной фазы, взамен расположенных по периферии Б концентрич. кольцевых камер, установлен пакет конусных тарелок. Жидкость с высокой конц-ией взвешенных в-в поступает во вращающийся Б по центральной трубке, затем по каналам поступает в кольцевые камеры, расположенные по периферии Б, в которых происходит основное отделение осадка. Затем жидкость подвергается окончательному осветлению в кольцевых камерах, расположенных вблизи центра Б и имеющих концентрически расположенные цилиндрич. фильтры. При незначительной конц-ии твердой фазы жидкости осветляют на С, имеющих спец. Б для этой цели. В этом случае обрабатываемая жидкость непрерывно поступает во вращающийся Б по центральной трубке и направляется в пакет конч. тарелок. В межтарелочных пространствах жидкость перемещается к оси Б, а взвешенные частицы оседают на стенке основания Б. Освободившаяся от большей части взвесей жидкость окончательно осветляется на фильтровальных устройствах, представляющих собой кольцевые камеры, в которые встроены цилиндрич. фильтры. Ю. Чельцова

См. также: Редкоземельные элементы и дрожжевое брожение 5С1434. Органич. к-ты при брожении яблочного и грушевого сидра 5С1435. Метановое брожение 5С448. СВ спиртового произ-ва 5И372

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редакторы И. Н. Каганов, Ю. С. Чельцова

**5Н291.** За минимальную длительность технологического процесса. Флейшман Л. Е. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 7, 21—23.—Обращается внимание на необходимость сокращения длительности пребывания соков и сиропов на верстаке сахарного з-да, что должно улучшить показатели по переработке свеклы. Приведен подсчет, показывающий, что от получения диффузионного сока до поступления сиропа в вакуум-аппарат требуется при существующей схеме и типовом оборудовании 5 час. 57 мин., в то время как в 1938 г. это время составляло 3 часа 12 мин. Г. Бенин

**5Н292.** Состав и химические изменения соков в свеклосахарном производстве. Carruthers A., Dutton J. V., Olfield J. F. T., Shore M., Teague H. J. Zusammensetzung der Zuckerrübensäfte und ihre chemischen Veränderungen während der Verarbeitung. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 7, 350—354 (нем.).—Сообщаются результаты определения содержания несахаров в различных продуктах свеклосахарного произ-ва от свеклы до мелассы на 8 английских з-дах. Изучены переход из свеклы в диффузионный сок неорганич. несахара — ионов К, Na, Са, Mg и дальнейшее их поведение при очистке сока, а также переход анионов ( $H_2PO_4$ , Cl,  $SO_4$ , щавелевого, лимонного,  $NO_3$  +  $NO_2$ ,  $CO_3$ , продуктов разложения глутамина, инвертного сахара) из диффузионного сока в сок II сатурации. Исследовано образование к-т в результате разло-

жения инвертного сахара и глутамина и их передвижение во время очистки диффузионного сока. Проведено исследование составных элементов натуральной щелочности сока II сатурации и значение для нее кол-ва удаляемых во время очистки анионов и оснований, а также изменение щелочности во время выпаривания, вызванное потерей аммиака и разложением аминов. Подробно исследовано передвижение по верстаку з-да различных групп азотистого несахара. Приведены данные об изменении состава мелассы в ходе произ-ва на одном з-де. Результаты анализов представлены в 17 таблицах. А. Карташов

**5Н293.** Применение радиоактивных изотопов в сахарной промышленности. Carruthers A., Olfield J. F. T. Die Verwendung von Radio-Isotopen in der Zuckerindustrie. «Zucker», 1960, 13, № 13, 330—339; № 14, 364—366 (нем.).—Сообщаются результаты использования радиоактивного изотопа углерода  $C^{14}$  для исследования процессов сахарного произ-ва. Перечисляются преимущества и недостатки  $C^{14}$ , связанные с малой интенсивностью  $\beta$ -излучения, описывается методика подготовки проб, измерение излучения и обработка полученных результатов. Подробно описана методика использования фруктозы с  $C^{14}$  для изучения ее щел. распада в условиях очистки диффузионного сока. Установлено, что 89% углерода фруктозы после щел. обработки остается в р-ре и 9,6% осаждается. Для изучения кислых продуктов распада фруктозы жидкость после отделения  $CaCO_3$  пропускали через колонку с сильно основным анионитом. Отсутствие в вытекающей из колонны жидкости активных частиц указывает на полный распад фруктозы во время щел. обработки. Задержанные анионитом к-ты элюировали 0,02 н. р-ром  $(NH_4)_2CO_3$  с отбором 100 отдельных фракций. Определение активности фракций показало наличие ряда максимумов, указывающих на разделение продуктов распада на ряд групп. При помощи электрофореза на бумаге при высоком напряжении произведено разделение к-т из элюата, определена радиоактивность отдельных пятен и получено фотоизображение пятен путем контакта с фотопленкой. Описана методика введения радиоактивных материалов в растущую свеклу. Приводятся данные по распределению радиоактивности в корне и листьях через 45 час. после введения глюкозы с  $C^{14}$ . Из введенного активного материала 53% не было обнаружено; предполагается, что он был потерян в результате дыхания. Изучено поведение  $Sr^{89}$  во время дефекации и сатурации. До сока II сатурации удаляется 94,2—94,3%  $Sr^{89}$ ; при дополнительной обработке сока перед II сатурацией известный эффект удаления Sr повышается до 97,0—97,3%. При помощи радиоактивной щавелевой к-ты с  $C^{14}$  изучено осаждение ее во время очистки диффузионного сока. Из присутствующей в диффузионном соке к-ты 96,7% переходит в осадок; ~3,3% или 20 мг/л остается в соке. Опыты с радиоактивной глюкозой показали, что кол-во щавелевой к-ты, которая может образоваться на выпарке, ничтожно мало, по сравнению с остаточным содержанием к-ты в сатурационном соке. Приведены результаты проверки ионообменного метода определения молочной к-ты в сатурационном соке при помощи радиоактивной молочной к-ты с  $C^{14}$ , показавшие, что извлекается 96% к-ты. Коротко описана методика определения коррозии латунных трубок выпарных аппаратов при помощи фосфата натрия, содержащего радиоактивный фосфор  $P^{32}$ . Перечисляются возможности использования других радиоактивных изотопов для проверки качества сварочных швов, толщины цинковых и других покрытий, уровня жидкости, устранения электр. зарядов, проявления хроматограмм и других аналитич. целей. А. Карташов

**5Н294.** Метод определения загрязненности свеклы при приемке. Шемякин П. Н. «Сахарн. пром-сть»,

передви-  
го сока.  
гов нату-  
значные  
ионов  
во время  
разложе-  
жение по  
несахара.  
елассы в  
анализа  
картапов  
пов в са-  
А. Ой-  
торопи  
330—339;  
таты ис-  
С<sup>14</sup> для  
Перечис-  
занние с  
с метео-  
и обра-  
сана ме-  
изучения  
эионного  
зы после  
ждается.  
фруктозы  
и через  
тствие з  
к частиц  
еми цел.  
опривали  
ых фрак-  
до нали-  
зделение  
ции элек-  
нии про-  
на радио-  
гоизобра-  
Описана  
в расту-  
делению  
ас. после  
ного ма-  
тагается.  
Изучено  
ции. До  
при до-  
урацией  
от 97,0—  
ой к-ты  
диффу-  
эионном  
3% или  
глюко-  
которая  
мало, по  
в сату-  
проверки  
к-ты в  
ной мо-  
тся 96%  
и корро-  
и помо-  
ый фос-  
зирования  
и каче-  
други  
рич. за-  
талитич.  
артапов  
свекла  
ом-сть.

1960, № 7, 25—27.—На основе проведенных рядом груп-  
пых лабораторий сравнительных опытов определе-  
ния загрязненности свежесырой свеклы в пробах, отобранных из  
каждой автомашины, как это предусмотрено существе-  
ствующей инструкцией, и из каждой пятой автомашины  
делается вывод о целесообразности перехода на отбор  
проб свежесырой свеклы из каждой пятой доставляющей свеклу  
автомашин независимо от того, откуда эта свекла  
поступила. Такой способ отбора проб (как это и под-  
твердила практика заводов УССР) позволит значительно  
сократить затраты труда на определение загрязнен-  
ности свежесырой свеклы.

Г. Бенин  
5Н295. Новые машины и приборы для серийных  
исследований свежесырой свеклы в лаборатории. Wöhler W.  
Neue Maschinen und Geräte für Serienuntersuchungen im  
Rübenlaboratorium. «Zuckererzeugung», 1960, 4, № 6,  
173—175, 179 (нем.).—Описываются новые машины,  
применяемые ин-том растениеводства Берлинской Ака-  
демии наук при массовых исследованиях свежесырой свеклы. Для  
мойки проб свежесырой свеклы применяется барабанная мойка  
с усовершенствованным приводом. Находящаяся во  
вращающемся барабане проба свежесырой свеклы омывается через  
4 сопла водой, подаваемой под давлением 11 атм. Продолжи-  
тельность мойки, считая загрузку и выгрузку, состав-  
ляет 1,5 мин. Выгрузка вымытой свежесырой свеклы и загрузка  
новой производится без остановки барабана. После  
мойки свекла для обсушивания поступает на транс-  
портёр из стальной проволоки, часть которого прохо-  
дит через кожух с циркулирующим теплым воздухом.  
Обсушенная проба поступает на весы, а затем при  
помощи транспортеров и распределителей на машину  
для получения мезги. Получение сока из мезги для  
рефрактометрич. определения сухих в-в, электромет-  
рич. определения зольности и пламефотометрич. опреде-  
ления щелочей производится на лабор. центрифуге со  
спец. ситчатыми стаканчиками. Для дозирования сви-  
щного уксуса разработаны автоматич. опрокидыва-  
ющиеся бюретки, устанавливаемые на одном подносе  
с 10 стаканчиками. Все 10 бюреток наполняются и  
опорожняются одновременно. Аналогичное оборудова-  
ние с опрокидывающимися бюретками разработано на  
10 проб для электрометрич. определения зольности и азота.  
Приведено 7 рисунков аппаратов. А. Карпанов

5Н296. Переработка сахарной свеклы, убранный  
поточным способом. Мороз С. М., Бессарабов  
В. И. «Сахар. пром-сть», 1960, № 7, 23—25.—Поточный  
способ уборки свеклы предусматривает согласованную  
по времени работу свеклокомбайнов (СПТ-3 и КС-3),  
автомобильного транспорта и механизмов для раз-  
грузки свеклы на сахарном заводе; при применении это-  
го способа уборки производительность труда колхоз-  
няков увеличивается в 2 раза, а себестоимость свеклы  
снижается на 32,2%. Как показал опыт Маковского  
сахарного завода, переработка свеклы, убранный поточ-  
ным способом, неваязая на повышенную загрязнен-  
ность (6,4%), протекает без особых осложнений, но  
при этом требуется повышенный расход воды на гид-  
равлич. транспорте, расход диффузионных жидкостей  
увеличивается в 3 раза, потери сахара увеличиваются  
на 0,02%, а содержание сахара в мелассе увеличилось  
на 0,32% к весу свеклы по сравнению с перера-  
боткой свеклы, убранный свеклокомбайном СКЕМ-3 и  
с ручной доочисткой. Рекомендуется расширить про-  
изводственные опыты по переработке свеклы, убранный  
поточным способом. Г. Бенин

5Н297. Определение истинной поверхности и экви-  
валентной толщины свежесырой стружки. Загор-  
улько А. Я. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахар. пром-сти»,  
1960, вып. 7, 124—132.—На основе теоретич. расчетов и  
результатов проведенных лабор. опытов показана не-  
пригодность геометрии. методов определения толщины  
и поверхности свежесырой стружки, что объясняет-  
ся наличием трещин и разрывов в теле отдельных  
стружинок, а также неправильной геометрии их фор-

мой; установлена необходимость определения эквива-  
лентной толщины свежесырой стружки как характе-  
ристич. величины, входящей в идеализированные  
уравнения диффузионного процесса; описаны разработа-  
нные автором определения эквивалентной толщины  
стружки с применением экстракционного процесса и  
метод определения истинной поверхности стружки, в  
основу которого положено исследование процесса ме-  
ханич. плазмолитиза.

Г. Бенин  
5Н298. Опыт работы диффузионных батарей на  
свежесырой стружке, получаемой электрополирован-  
ными диффузионными ножками. Остапенко В. Н.,  
Зозуля В. Г. «Тр. грузинских лабор. Центр. н.-и. ин-т  
сахар. пром-сти», Киев, 1959, 35—42.—Электролитиче-  
ский метод обработки диффузионных ножек, предло-  
женный Дроновым С. Ф., состоит в том, что в вини-  
ластиковую ванну с электролитом, в которой анодом  
служит нож, а в качестве катода используются свин-  
цовые или медные пластины, подводится постоянный  
ток 8—10 в, 75 а, в результате электролиза происходит  
растворение металла, особенно на выступах ножа, и  
поверхность его приобретает полированный, зеркаль-  
ный блеск, со сглаженными неровностями. Состав  
электролита для обработки диффузионных ножек  
(в %): ортофосфорной к-ты 65, серной к-ты 15, хромо-  
вого ангидрида 6, воды 14; т-ра при электролизе 65—  
70°, продолжительность пребывания ножек в ванне  
4—7 мин. Сравнительные заводские опыты показали,  
что качество стружки при применении электрополиро-  
ванных ножек получается лучше (длина 100 ± 10,4 м,  
брак 16,9%, толщина 2,8 мм), чем при работе свекло-  
резов, набранных обычными ножками (длина 100 ± 8,4 м,  
брак 24,4%, толщина 3,1 мм), и что при такой струж-  
ке производительность диффузионной батареи повы-  
шается на 10%, потери сахара снижаются на 5%, а от-  
качка сока снижается на 1,7%. Электролит. способ об-  
работки диффузионных ножек рекомендуется для ши-  
рокого внедрения в сахарной промышленности.

Г. Бенин  
5Н299. Новый метод сравнительной оценки диффу-  
зионных аппаратов различных систем. Коваль Е. Т.,  
Загорулько А. Я., Липец А. А. «Тр. Центр.  
ин-т сахар. пром-сти», 1960, вып. 7, 171—175.—  
Предлагается оценку работы непрерывнодействующих  
диффузионных аппаратов проводить на основе опре-  
деления коэф. использования диффузионной способ-  
ности свежесырой ткани (φ) и коэф. эффективности  
работы диффузионного аппарата (λ);  $\phi = D_{\phi}/D_{\phi_0}$ , где  
 $D_{\phi}$  — коэф. диффузии сахара, полученный расчетным  
путем, исходя из реальных условий работы аппарата,  
а  $D_{\phi_0}$  — коэф. диффузии сахара из той же свежесырой  
ткани, что для  $D_{\phi_0}$  по определенному в лабор. усло-  
виях;  $\lambda = \phi D t / d_0^2$ , где  $D$  — коэф. диффузии сахара из  
свежесырой ткани, равный 4,5—10 см<sup>2</sup>/мин,  $t$  — время  
диффундирования в мин.,  $d_0$  — эквивалентная толщина  
свежесырой стружки (в мм). По этой методике  
дается сравнительная оценка диффузионных аппаратов  
РТ-Смет и Буккау-Вольфа. Г. Бенин

5Н300. Влияние скорости движения экстракцион-  
ной жидкости на коэффициент диффузии сахара из  
свежесырой ткани. Коваль Е. Т., Загорулько  
А. Я., Липец А. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахар.  
пром-сти», 1960, вып. 7, 133—138.—С помощью лаб.-  
экстрактора изучен процесс выщелачивания свежесы-  
рой ткани свежесырой и лежалой свеклы в различных  
гидродинамич. условиях, при изменении скорости жид-  
костного потока от 0,2 до 54 см/сек. Результаты иссле-  
дований показали, что увеличение скорости экстракци-  
онной жидкости (v) положительно сказывается на экс-  
тракции сахара из ткани при ламинарном и турбулентном  
потоке. В то же время на прямой  $D = f(v)$  обнаружи-  
лось три участка: 1-й участок в пределах скорости от  
0 до 6,5—7,0 см/сек, где происходит увеличение коэф.

диффузии сахара  $D$ , причем наибольшая интенсификация процесса экстракции происходит при изменении  $v$  от 0 до 4 см/сек; 2-й участок, охватывающий пределы для  $v$  от 6,5—7,0 до 54—50 см/сек, отличается тем, что увеличение  $v$  от 6,5—7,0 до 20—25 см/сек практически не влияет на скорость диффузии сахара, но начиная с  $v$  25 и 40 см/сек наблюдается наибольшая интенсификация процесса извлечения сахара; наконец, на 3-ем участке, при движении жидкости с  $v > 40$  см/сек вновь отмечается рост  $D$ . Делается вывод, что при доведении в непрерывнодействующих диффузионных аппаратах колонного типа  $v$  до 6,5—7,0 см/сек (вместо 0,5—1,0) потери сахара в жоме могут быть уменьшены в 2 раза, а при  $v$  45—50 см/сек — в 8 раз; наиболее эффективным способом увеличения скорости сока по отношению к свекловичной стружке может оказаться, по предположениям авторов, метод пульсации экстракционной жидкости.

Г. Бенин

**5Н301. Особенности шнековой транспортной системы колонной диффузии.** Габович М. С., Прилучный И. И. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 7, 28—30. Изучение работы колонного диффузионного аппарата, смонтированного на Кшенском сахарном з-де (Курская обл.), позволило установить ряд особенностей шнековой транспортной системы этого аппарата, в частности экспериментальной установки требования к качеству свекловичной стружки, при котором происходит наименьшее ее измельчение, подробно оптимальное место ввода пульпы и соко-стружечной смеси в аппарат, выявлена роль контрдапа и уд. нагрузки в процессе обессахаривания стружки. Для улучшения работы аппарата рекомендуется существующую транспортную систему заменить на более работоспособную — комбинированную, в виде шнековой и лопастной, причем витки шнеков должны состоять из отдельных элементов (ленточных витков).

Г. Бенин

**5Н302. Новый способ очистки сока в свеклосахарном производстве.** Якимов А. Ф. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 7, 17—21. По предлагаемой автором схеме диффузионный сок, нагретый до 85—90°, поступает в 1-й котел преддефекации, куда также подается грязевая суспензия из 2-го отстойника для сока I сатурации; дальше сок направляется в дефеко-сатуратор, в котором он обрабатывается известковым молоком (0,8—1,0% СаО и весу свеклы) и СО<sub>2</sub> до щелочности 0,05—0,06% СаО и затем после подогрева до 90° в 1-й отстойник. Грязевая суспензия из 1-го отстойника подается в корыто вакуум-фильтра; декантат из отстойника и фильтрат из вакуум-фильтра направляются после подогрева до 95—98° в 2-й котел преддефекации, куда также добавляется 150—200% нефiltroванного нормально отгазованного сока I сатурации (0,08—0,10% СаО); преддефекованный сок дальше направляется в дефекатор, где обрабатывается известковым молоком (1,0—1,4% СаО), и в сатуратор, где щелочность его доводится до 0,08—0,10% СаО. Сатурационный сок подается во 2-й отстойник, декантат из которого направляется для дальнейшей переработки по типовой технолог. схеме, а грязевая суспензия возвращается в 1-й котел преддефекации. Заводская проверка описанной схемы очистки сока показала, что сок после дефеко-сатурации имеет в 2 раза, а сок из котла I сатурации в 4 раза большую скорость осаждения, чем сок, полученный при обычном методе очистки; кроме того, доброкачественность сока II сатурации на 1,65 ед. выше, а содержание кальциевых солей в 2,35 раза меньше и цветность на 44% ниже, чем у заводского сока. Приведена схема и результаты лабор. и заводских опытов.

Г. Бенин

**5Н303. Испытание схемы многоступенчатой дефеко-сатурации.** Карташов А. К., Головняк Ю. Д., Якимов Р. Г., Максимова Н. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти», 1960, вып. 7, 50—60. Лабораторные опыты показали, что предложенная фирмой

БМА схема трехступенчатой дефеко-сатурации дает возможность получать сок I сатурации с такой же фильтрационной способностью, как и применяемая на советских сахарных з-дах типовая схема очистки сока, но с расходом извести на 0,5—0,6% меньше. Попутно установлено, что добавка полиэлектролитов (в частности, полиметакрилата натрия) в кол-ве 1 кг/1000 ч свеклы резко улучшает седиментационные свойства сока I сатурации, опыты показали также возможность замены фильтрации сока II сатурации отстаиванием путем дачи на II сатурацию извести в кол-ве  $\geq 0,3\%$  СаО и добавки к соку полиэлектролита (0,5 кг/1000 ч свеклы).

Г. Бенин

**5Н304. Возврат на преддефекацию суспензии (осадка) из отстойников.** Добронравов Ф. Н., Герасимова А. М. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 48—56. Лабораторные и полувзаводские опыты показали, что возврат суспензии из отстойников, являющийся разновидностью возврата нефiltroванного сатурационного сока, на предварительную дефекацию увеличивает эффективность работы вакуум-фильтрационной установки — улучшается скорость фильтрации и уменьшается кол-во соков на станции очистки по сравнению с возвратом нефiltroванного сока I сатурации. Кол-во возвращаемой суспензии должно соответствовать 100% нефiltroванного сока I сатурации с предварительным или промежуточным подщелачиванием до pH 10,0. Суспензию рекомендуется добавлять без соблюдения прогрессивности, но добавление недогазованного сока или известкового молока до оптимальной щелочности преддефекации (pH 10,8—11) следует производить прогрессивно. Редакция указывает на допущенные авторами методич. ошибки при проведении опытов, в результате чего полученные ими результаты носят случайный характер и не могут быть использованы для оценки эффективности преддефекации в зависимости от кол-ва возвращаемой суспензии.

Г. Бенин

**5Н305. Исследования по возврату перегазованного сока первой сатурации на предварительную дефекацию в заводских условиях.** Карташов А. К., Головняк Ю. Д., Максимова Н. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти», 1960, вып. 7, 19—24. Опыты показали, что работа с возвратом на преддефекацию перегазованного нефiltroванного сока I сатурации не дает преимуществ по сравнению с возвратом нормально отгазованного сока и что из исследованных вариантов наилучшим способом работы на преддефекации является возврат на преддефекацию нормально отгазованного сатурационного сока с последующим доведением р-ции полученной смеси до pH 11 известковым молоком.

Г. Бенин

**5Н306. Необходимость установки циркуляционных насосов при непрерывной сатурации и сульфитации.** Perk Chs. G. M. Circulation pumps a necessity in the case of continuous liquor carbonatation and sulphitation tanks. «S. Afric. Sugar J.», 1960, 44, № 7, 590—591, 593 (англ.). Приводятся соображения о том, что при применении на сахарорафинадных з-дах непрерывной сатурации или сульфитации в одном или нескольких котлах полезно устанавливать циркуляционные насосы, обеспечивающие усиленную циркуляцию сока; установка насосов дает лучшее перемешивание известкового молока с клеровкой, лучшее использование СО<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> и улучшение фильтрационных свойств клеровки после сатурации или сульфитации.

Г. Бенин

**5Н307. Возврат клеровки желтого сахара на мерники сырого сока.** Добронравов Ф. Н., Герасимова А. М. «Тр. групповых лабор. Центр. н.-и. ин-т сахарн. пром-сти». Киев, 1959, 57—62. Заводские опыты еще раз показали нецелесообразность возврата клеровки в мерники диффузионного сока, при таком возврате было констатировано повышение потерь сахара

в фильтрпромывкуста, повышение коцветности, нению соШтаммерачества, аффинации, веденнымсахарного, и с успехиди желтфинационуфельныуфеля ииспользуводой допродолжноти утенационн(доброкаго сахарауфеля I5Н308. ne Quentgen beim 13, № 15. ются реSchleswigнию поткалий веота 3200М. М. Н. ностью 7гретый д62,2° Брведеннымеласоомывки, реакторикотораялик и иисследодответствили в оличениечественусловия0,4—0,5нерационем внонов уухудшаельностспособуобработпри св60,5 ед.5Н309. по спонung u«Zucke»нологичважнони жеможносахароот безакации, гулирратурмерен



в фильтпресной грязи при большом расходе воды на промывку, увеличенный расход фильтпресного холста, повышенные неучтенные потери сахара и уменьшение коэф. теплопередачи в 7 корпусе выпарки, хотя чистность белого сахара и снизилась на 33,6% по сравнению с работой 3-да без возврата клеровки (1,82° Штаммера, вместо 2,74° Штаммера). Для улучшения качества белого сахара более рационально применять аффинацию желтого сахара, что подтверждается приведенными в статье данными работы Ново-Троицкого сахарного 3-да, который к сезону 1956/57 г. установил и с успехом эксплуатировал оборудование для аффинации желтого сахара. Для этой цели потребовалась аффинационная мешалка горизонтального типа емк. 6 м<sup>3</sup>, утифельный насос, распределитель для аффинационного утифеля и 3 центрифуги диам. 1200 мм; для аффинации используют зеленую патоку, разбавленную аммиачной водой до плотности 65—70° Бр. и подогретую до 80°; продолжительность цикла работы центрифуг при плотности утифеля 90—92° Бр. составляла 6—8 мин.; аффинационный оттек с доброкачественностью ~70 ед. (доброкачественность зеленой патоки 77,4 ед., а желтого сахара до аффинации 92,0 ед.) направляли на варку утифеля II продукта (последние подкачки). Г. Бенин

5Н308. Производственные наблюдения на установке Quentin. Hoffmann R., Rother H. Beobachtungen beim Betrieb einer Quentin — Anlage. «Zucker», 1960, 13, № 15, 380—387 (нем.; рез. англ., франц.). Сообщают результаты исследований, проведенных на 3-де Schleswig при освоении способа Quentin по уменьшению потерь сахара в мелассе, путем обмена ионов калий на ионы магния. 3 реактора (диам. 2400 мм, высота 3200 мм), вмещали по 7,5 м<sup>3</sup> катионита Nekrolith M. М. На реакторы поступал оттек с доброкачественностью 76—77 ед., разбавленный до 68—70° Бр. и подогретый до 80—85°. Обработанный оттек в среднем имел 62,2° Бр. Приводятся результаты наблюдений и проведенных экспериментов во время набора реактора мелассой, ионообмена, выколаживания, обратной промывки, регенерации и обессоливания. При наборе реактора патокой, вначале получается сладкая вода, которая до 45° Бр. собирается в отдельный сборник и используется в последующем цикле. Проведено исследование на спец. лабор. мешалке в условиях, соответствующих заводской работе влияния кол-ва магния в оттке на доброкачественность мелассы. С увеличением содержания магния от 0,1 до 0,7% доброкачественность мелассы снижается. В производственных условиях содержание магния в оттке на 100° Бр. было 0,4—0,5%. Исследовано влияние конц-ии MgCl<sub>2</sub> в регенерационном р-ре на эффект регенерации; с увеличением конц-ии MgCl<sub>2</sub> от 4,45 до 9% кол-во удаляемых ионов калия увеличивается, однако, при этом резко ухудшается использование реагента. Кол-во дополнительно извлеченного из мелассы сахара при работе по способу Quentin вычисляли на основании доброкачественности мелассы, полученной из необработанного и обработанного оттека. Дополнительный выход сахара при снижении доброкачественности мелассы с 63,6 до 60,5 ед. получился 0,3% по весу свеклы. А. Карташов

5Н309. Измерение и регулирование pH при работе по способу «Sera». Loserth Rudolf. Die pH-Messung und -Regelung im Rahmen des Sera-Verfahrens. «Zucker», 1960, 13, № 12, 311—317 (нем.). Описана технологич. схема способа «Sera» и получения комбинированного корма для скота путем совместного высушивания жома, преддефекционного осадка и мелассы. Возможность отделения осаждаемых на преддефектации пектинов диффузионного сока зависит в первую очередь от безупречного осуществления предварительной дефектации, для чего необходимо автоматич. измерение и регулирование pH. Описана необходимая для этого аппаратура, установленная на 3-дах Heilbronn и Rain. Измерение pH преддефектованного сока, содержащего при

работе по способу «Sera», наряду с коагулированными и некоагулированными азотистыми в-вами, такие и частицы карбоната кальция, представляет большие трудности, вследствие быстрого загорания электродов, дающих при этом неверные показания. Опыты с очищаемыми сурьмяными электродами и стеклянными электродами лабор. типа не дали удовлетворительных результатов. Решением проблемы измерения pH преддефектованного сока явилась разработка сначала Dr. Ingold, а затем фирмой Бекман стеклянных электродов, обладающих большой механич. прочностью, благодаря чему их можно непрерывно очищать от отложений механически при помощи вращающихся щеток. Фирма Сименс — Гальске разработала для этих электродов спец. проточные сосуды с непрерывной механич. очисткой электродов. Обычные ртутно-каломельные электроды вследствие быстрого загорания также оказались непригодными при измерении pH преддефектованного сока. Dr. Ingold разработал конструкцию ртутно-каломельного полуэлемента, которая не боялась загорания. Для предупреждения загорания р-р KCl в этом электроде подается в место контакта под давлением, благодаря чему предупреждается возможность попадания измеримой жидкости в электрод и его загорание. В работе имеется 10 рисунков, иллюстрирующих схему работы по способу «Sera», конструкцию электродов и проточных сосудов для них. А. Карташов

5Н310. Определение влаги в продуктах сахарного производства. Бенин Г. С., Цируль В. А. «Тр. Центр. н.-и. ин-т сахара, пром-сти», 1960, вып. 7, 61—73.—Экспериментально сравнивались методы: 1) йодметрический по Фишеру с применением влагомера «ВП-4», 2) метод Т. В. Верещенко с применением прибора Чижовой, 3) открытой дистилляции с нелетучими в-вами. Для определения содержания влаги в жоме при контроле жомосушения рекомендуются методы (2) и (3), а для определения влаги в рафинадной кашке — (1) и (2). Для белого сахара с содержанием влаги 0,05—0,15% лучшим экспресс-методом является пока метод высушивания 15—17 мин. в сушильном шкафу при 130°. Библ. 34 назв. Г. Бенин

5Н311. Поведение L-глутамин в производстве сахара. Böttger St., Steinmetz W. Das Verhalten von L-Glutamin während der Zuckerfabrikation. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 6, 281—290 (нем.; рез. англ., франц.). Сообщаются результаты исследования поведения L-глутамин в условиях сахарного произ-ва и разработанные авторами методы определения глутамин и продуктов его превращения. Содержание L-глутаминовой к-ты и глутамин при совместном присутствии определяли по ферментативно-манометрич. методу при добавлении сначала в реакционный сосуд аппарата Варбурга фермента из редьки, декарбоксилирующего L-глутаминовую к-ту, а затем фермента из Clostridium welchii, разлагающего глутамин на аммиак и глутаминовую к-ту. Для определения пирролидонкарбоновой к-ты исследуемые продукты после определения в них глутаминовой к-ты подвергали гидролизу соляной к-той. Определение D-глутаминовой к-ты в мелассе проводили после ферментативного декарбоксилирования L-глутаминовой к-ты при помощи электрофореза на бумаге. Изучены на чистых р-рах свойства системы L-глутаминовой к-ты (L-пирролидонкарбоновой к-та), глутамин при различных условиях. Установлено, что при 80° в течение 60 мин. 45% L-глутаминовой к-ты превращается в пирролидонкарбоновую к-ту. Превращение зависит от т-ры и продолжительности р-ции. Разложение глутамин с выделением аммиака и образованием глутаминовой к-ты в интервале pH 4—10 происходит только в незначительной степени даже при т-ре 100°; образуется <2—7% глутаминовой к-ты. В произ-во 1959/60 г. на двух 3-дах были проведены определения глутамин и продуктов его превращения от свеклы до мелассы. В свекле преимущественно со-

держится L-глутамин. Во время очистки и выпаривания он превращается в пирролидонкарбоновую к-ту. L-глутаминовая к-та в заводских продуктах имеется в незначительном количестве.

**5Н312. Выпаривание в производстве сахара.** Speller W. F. H. Indampfen in de suikerindustrie. «Conserver», 1960, 8, № 8, 194—197. Discuss., 197 (гол.).—Обзор методов выпаривания (по прем схемам: под вакуумом, под уменьшенным вакуумом и под давлением) и сравнение расхода пара.

**5Н313. Работа и возможности использования непрерывных центрифуг в сахарной промышленности.** Dietzel W. Arbeitsweise und Einsatzmöglichkeiten von kontinuierlichen Zentrifugen in der Zuckerindustrie. «Zucker», 1960, 13, № 14, 358—364 (нем.; рез. англ., франц.).—Описывается история развития непрерывной центрифуги фирмы ВМА с конич. барабаном, являющаяся усовершенствованием запатентованной еще в 1892 г. центрифуги Шениовского и Пионтковского. Улучшение работы центрифуги достигнуто изменением угла наклона нижней загрузочной части конуса. Загрузка utfеля производится в цилиндрич. часть, постепенно переходящую в конус без острых изломов; это увеличило срок службы сит до 72 дней. Перечисляются конструктивные особенности и преимущества непрерывной центрифуги ВМА в сравнении с обычными периодически работающими центрифугами. Производительность центрифуги гарантируется для промежуточного продукта 5 т/час при 2500 об/мин и для последнего продукта 2,5 т/час при 2650 об/мин.

**5Н314. Пожелтение и содержание азота в белом сахаре.** Prey V., Steinbauer E., Berbalk H. Vergilbung und Stickstoffgehalt von Weißzucker. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 6, 300—301 (нем.).—При хранении через несколько месяцев белый сахар произ-ва 1958/59 г. сильно пожелтел. Для выяснения причины были проведены анализы неизменившегося и пожелтевшего сахаров. Определение азота по Кьельдалю дало в пожелтевшем сахаре 0,0098%, в непожелтевшем 0,0042%. Для более подробной характеристики состава азотистого несахара его выделили при помощи анионитов; определение аминокислот и азота в сгущенном алоате из нонитов дало одинаковое содержание аминокислот (0,004%) и азота в обоих сахарах. Хроматографич. исследование красящих в-в, извлеченных из сахаров при помощи нонитов и подвергнутых гидролизу 5 н. HCl в течение 18 час. при т-ре 105°, показало, что в гидролизате содержатся те же аминокислоты, какие другие авторы обычно получали при гидролизе красящих в-в продуктов сахарного произ-ва. На основании проведенных исследований авторы считают, что пожелтение сахара было вызвано красящими в-вами типа меланоидинов, образовавшихся из инвертного сахара и аминокислот. Для оценки способности белого сахара к хранению авторы наряду с обычными определениями (% сахара, цветность, инвертный сахар, зола, pH) разработали спец. методы для непосредственного определения в сахарах азота аминокислот и общего без применения нонитов. В обоих методах содержание аминокислот и азота определяется колориметрически, в первом методе по интенсивности окрашивания медного р-ра, во втором — после сжигания пробы по Кьельдалю по интенсивности окрашивания реактива Неслера.

**5Н315. Изучение применения ионообменников в рафинадном производстве.** Часть VII. Iwashina Sumu. Studies on the utilization of ion exchange process in sugar refining. Part VII. «Bull. Agric. Chem. Soc. Japan», 1959, 23, № 3, A21 (англ.).—См. РЖХим, 1961, 4Н285

**5Н316. Скоростной способ определения влажности сахара и рафинадной какии.** Лысянский Е. Б. «Сахарн. пром-сть», 1960, № 7, 34—38.—Установлено, что при определении влаги карбидным методом на взаимо-

действие карбида кальция с влагой исследуемого продукта влияют ряд факторов, как-то: исходная влажность, вес навески, способ перемешивания, длительность определения, качество и размер карбида кальция и др. Опыты показали, что критерием определения влажности может служить скорость выделения ацетилена, на основе чего рекомендуется скоростной метод с применением карбида кальция. Приведена методика составления тарировочных кривых (исходная влажность — скорость выделения ацетилена) и техника самого определения влажности в продуктах, главным образом, рафинадного производства.

**5Н317. Изучение клейстеризации крахмала.** IV. Влияние дегидратационных средств и величины зерен крахмала на его клейстеризационные свойства. Tárfel K., Holló J., Szejtli J., László E., Tóth M. Studien über die Verkleisterung der Stärke. IV. Einfluss von Dehydrationsmitteln sowie der Korngröße auf die Verkleisterung — Eigenschaften von Kartoffelstärken. «Nahrung», 1959, 3, № 11-12, 1051—1059 (нем.; рез. англ., франц., руск.).—С помощью фотометрич. метода изучен процесс клейстеризации (Кл) картофельного крахмала (К) в присутствии дегидратационных средств и в зависимости от размера зерен К. При добавлении к суспензии К сахарозы, глюкозы, мальтозы, сорбозы и сорбита увеличивается т-ра набухания и растворения К, при этом последний процесс начинается при меньшей степени набухания. При внесении же в суспензию К спиртов (этанол, пропанол, изопропанол) и глицирина) значительно повышается т-ра набухания К. Зерна К, набухшие в большей степени, разрушаются при значительном повышении т-ры (до 69—72°). Подобным образом на Кл оказывает действие и добавление диоксиана. Фотометрич. метод оказался непригодным для изучения влияния добавок пектина на Кл. Различное действие добавок на Кл объяснено конкурентным действием молекул углеводов и К по отношению к воде и способностью гидратированных молекул спиртов проникать в набухшие зерна К. Изучение Кл полярграфич. и амперометрич. методом К с зернами разной величины позволило установить, что меньшие зерна переходят в р-р при более высокой т-ре, чем крупные. Сообщение III см. РЖХим, 1961, 2Н306. А. Жупимов

**5Н318. Поверхностное натяжение глюкозных растворов.** Подов В. Д., Жура С. К. «Изв. Киевск. политех. ин-та», 1960, 30, 204—211.—Проведено эксперим. определение поверхностного натяжения (ПН) глюкозных р-ров конц-ией 20, 40 и 60% сухих в-в при т-ре 20—80°. Описана методика проведения и результаты опытов. Установлено, что ПН находится в линейной зависимости от т-ры и экспоненциальной от конц-ии р-ров. Результаты опытов укладываются в ф-лу Беттинского. Полученные в опытах данные использованы для выведения соответствующей формулы. А. Жупимов

**5Н319. Производство сахара из свеклы.** Изд. 2. Вестков А. И., Лепешкин И. П. М., Пищепромиздат, 1960, Вып. 2. Получение сока из свеклы, 82 стр. илл., 1 р. 25 к. Вып. 3. Очистка сока и сиропа, 60 стр. илл., 1 р.

**5Н320. Применение автоматического управления на заводах Британской сахарной корпорации.** Кембелл Макдональд. Уинтерс. (Международ. федерация по автомат. вып. 1-й Международ. конгресс по автомат. вып.). М., АН СССР, 1960, 19 стр., илл.

**5Н321. Технологический контроль и учет картофеля-клубнато-паточного производства.** Векслер Б. А. Милютин А. А., Мокер В. Э., Сидорова Е. Е. М., Пищепромиздат, 1960, 246 стр., илл., 8 р. 20 к.

**5Н322. Кольцевая поверхность нагрева со ступенчатым включением для вакуум-аппаратов.** Schmol Hans. Ringheizkammer mit Stufenschaltung für Vakuumkocher. [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges.]

Пат. ФР  
пара и о  
в количе  
тов. Для  
во все  
оды у  
два полу  
ми. Кам  
закрыва  
гребни  
ление к  
выведен  
соблени  
зом, что  
пар пре  
разном  
ны 4 сх  
5Н323  
никами.  
но сёка  
вания о  
свечен  
для пер  
гивают  
через к  
меник  
чать кр  
5Н324  
гирован  
ности е  
ren und  
tierische  
schweig  
31.12.59.  
рануюш  
для изв  
ник сос  
в-ва ко  
внутрен  
дятся с  
и восп  
основан  
мельче  
ти, кото  
тракцио  
устройс  
собные  
выше с  
отбора  
крупны  
устрои  
ма уста  
5Н325  
ла для  
В. Hig  
of mak  
2876125  
тава кр  
ного К  
61 г по  
фирован  
кипятя  
дятся  
К (преп  
хлор-м  
ют вод  
общего  
чение 1  
5Н326  
Сим  
бор со  
женны  
гаться.  
ки п

Пат. ФРГ 1054065, 8.10.59.—Патентуется способ подвода пара и отвода конденсата и неконденсирующихся газов в кольцевой поверхности нагрева для вакуум-аппаратов. Для обеспечения равномерного кипения utfели во всех частях поверхности нагрева в различные периоды уваривания кольцевые поверхности разделены на два полукольца, которые соединяются с двумя камерами. Камеры разделены перегородками с отверстиями, закрываемыми клапанами. В одну камеру поступает греющий пар, из другой отводится конденсат. Управление клапанами, регулирующими поступление пара, выведено наружу аппарата. При помощи этого приспособления поступление пара регулируется таким образом, чтобы в отдельных элементах поверхности нагрева пар преждевременно не конденсировался и в парообразном состоянии не попадал в соседние камеры. Даны 4 схематич. чертежа. А. Карташов

51323. Очистка отработанной мелассы ионообменниками. Сато Хидэо. [Кабусики кайся Нихон органикай]. Японск. пат. 9826, 16.11.56.—Для обесцвечивания отработанную мелассу обрабатывают  $\text{SO}_2$ . К обесцвеченному р-ру прибавляют  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для перевода  $\text{SO}_2$  в осадок. Смесь фильтруют, обрабатывают активированным углем, после чего пропускают через колонку, содержащую сильноосновный ионообменник в Cl-форме. Способ позволяет экономично получить кристаллич. сахар из мелассы. Э. Т.

51324. Способ и устройство аппарата для экстрагирования растительных и животных веществ, в частности сахарного тростника. Kaether Willy. Verfahren und Anlage zum Extrahieren von pflanzlichen und tierischen Stoffen, insbesondere von Zuckerrohr. [Braunschweigische Maschinenbauanstalt]. Пат. ФРГ 1061744, 31.12.59.—Патентуется установка и способ работы, устраняющие забивание сит в диффузионных аппаратах для извлечения сахара из тростника. Сахарный тростник состоит из твердых, содержащих волокно и минер. в-ва колец, с относительно высоким уд. весом, и из внутренней пористой массы, в клетках которой находится содержащий сахар сок. Эта масса легче, чем сок, и всплывает в жидкости. На этой разнице уд. весов основан способ разделения тростника после его измельчения на различные по структуре составные части, которые затем подаются вместе с жидкостью в экстракционный аппарат на различной высоте от ситового устройства. Часть жидкости, содержащая мелкие способные забивать сита частицы, подается в аппарат выше ситового устройства. При продвижении к месту отбора сока мелкие частицы, проходя через слой более крупных частиц, задерживаются, благодаря чему устраняется забивание органов отбора сока. Дана схема установки. А. Карташов

51325. Рецелтура и способ приготовления крахмала для белья. Miley Walter M., Hughes Stuart B., High Robert L. Composition of matter and method of making. [National Industrial Products Co.]. Пат. США 2876125, 3.03.59.—Для приготовления улучшенного состава крахмала (K) для белья смешивают 34 кг шпательного K (превращенного в тонкокипящий K), 2,7 кг  $\text{NaCl}$ , 61 г полиоксистерата, растворенного в 0,9 кг сульфированного касторового масла и ~190 л воды. Смесь кипятят ~20 мин. и дают при перемешивании охладиться до ~38°. Затем добавляют 22,4 кг кукурузного K (превращенного в тонкокипящий K) вместе с 61 г  $\text{p}$ -хлор- $\text{m}$ -ксиленола, растворенного в метаноле, добавляют воды, взятой в кол-ве, достаточном для доведения общего объема смеси до 375 л, и перемешивают в течение 16—20 часов. М. Гарденин

51326. Прибор для отжимания влаги из крахмала. Симидзу Тадао. Японск. пат. 1079, 15.02.57.—Прибор состоит из 2 вращающихся цилиндров, расположенных на параллельных осях, которые могут раздвигаться. На цилиндры надеты пористые резиновые трубки и натянута металлич. бесконечная сетка, которая

проходит под прижимающимися к сетке деревянным цилиндром, который и отжимает влагу из находящегося на сетке крахмала. Дан схематич. рисунок прибора.

Ю. Жмакин

51327. Усовершенствование метода получения глюкозы из крахмала. Уэки Варатаро. Японск. пат. 1532, 20.03.59.—400 л крахмального молока готовят из 100 кг крахмала из батата путем обработки его в течение 1,5 часа паром в автоклаве при 2,5 атм с добавкой 900 г щавелевой к-ты. Продукт нейтрализуют  $\text{CaCO}_3$  и фильтруют. Фильтрат концентрируют, нагревают с активированным углем в течение 30 мин. при 60° и фильтруют. Фильтрат, нагретый до 30°, пропускают через ионообменник, нагревают до 60° в течение 30 мин. с активированным углем и фильтруют. Фильтрат концентрируют под вакуумом, добавляют кристаллы глюкозы при 45°, охлаждают до 30°, выдерживают в течение 15 час. и получают 55 кг глюкозы и 45 кг патоки. Н. Прыткова

51328. Способ получения мальтозы из крахмала. Кусухара Эйдо. Японск. пат. 3027, 21.05.57.—487 г крахмала, полученного из *Ipomoea edulis*, смешивают с 910 л воды, прибавляют 2300 г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (уд. в. 1,3), смесь прессуют при 1—2 кг/см<sup>2</sup>, прибавляют  $\text{CaCO}_3$  до pH 5,2, после чего добавляют солодовую амиллазу (12° Bé). Полученную смесь выдерживают 3—4 часа при 58°, доводят pH до 5,5—6,2 с помощью  $\text{CaCO}_3$ , прибавляют активированный уголь и кизельгур, смесь нагревают при 95° и фильтруют. Фильтрат концентрируют до 25—30° Bé, снова доводят pH до 5,5—6,2 с помощью  $\text{CaCO}_3$ , прибавляют активированный уголь и кизельгур, фильтруют, фильтрат концентрируют до 42—45° Bé. Полученный продукт содержит (в %) 12,79 воды, 16,25 декстрина, 67,49 мальтозы, 0,023 кислот. Э. Т.

51329. Получение солей щелочных металлов аргининовой кислоты. Касавара Фумио. Японск. пат. 3330, 4.05.59.—10 кг аргининовых водорослей смачивают 150 л воды, измельчают с большим кол-вом воды и обрабатывают 3 л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 37 час. при помешивании; затем промывают водой, высушивают и получают 24 кг сухого в-ва. Последний смешивают с 30 л  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 600 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выдерживают в течение 24 час. и высушивают. Получают 4 кг аргината натрия. Н. Прыткова

51330. Обесцвечивание солей щелочных металлов и аргининовой кислоты. Касавара Фумио. Японск. пат. 3331, 4.05.59.—100 кг аргининовых водорослей промывают водой, замачивают в течение 10 мин. в 1500 л 0,1%-ного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отфильтровывают, смачивают в 1200 л 0,02%-ного р-ра  $\text{NaClO}$  в течение 10 мин., промывают водой и измельчают. Измельченные водоросли смешивают с 1200 л 50%-ного спирта, нейтрализуют 5 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и отбеливают 300 мл р-ра  $\text{NaClO}$ , содержащего 5% активного хлора. Получают 38 кг аргината натрия. Н. Прыткова

См. также: Вода для промывки и транспортировки свеклы на сахарных з-дах 51374. Сахароза в пром-сти пластмасс 51140. Коррозионная защита в сахарном про-из-ве 51258. СВ сахарного з-да. Аляжины в бумажной пром-сти.

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ.

## МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редакторы А. А. Зиновьев, А. П. Хованская

51331. Активное вентилирование и сушка семян подсолнечника холодным обезвоженным воздухом. Конейковский В. М., Гарбузова Г. И. «Изв. высш. учеб. заведений. Пищ. технol.», 1960, № 2, 3—9.—В лабор. условиях исследован процесс вентилирования и сушки высокомасляных подсолнечных семян



(ПС) холодным обезвоженным воздухом при различных скоростях его подачи, а также изучены сравнительные водопоглощательные свойства силикагеля (I) и окиси алюминия (II) в зависимости от относительной влажности воздуха (Ф). Опыты производили с ПС средней влажности (В) в 9—10% и высокой В в 20—22%. Воздух для вентилирования и сушки просасывался вакуум-насосом через слой адсорбента на сетке в делительной воронке (ДВ), а затем, пройдя через матерчатый фильтр и тройник, поступал в эксикатор, снабженный баротермогигрометром, а оттуда в ДВ, пропуская слой ПС, помещенных в ДВ, снизу вверх и, наконец, проходил через газосчетчик. Для обеспечения постоянной величины Ф в пределах 20—25% через тройник добавляли атмосферный воздух. Все образцы ПС высушивали до В, равной 7%. Установлено, что: 1) статич. активность I выше, нежели II (она примерно в 2 раза выше у I при Ф 60—80%); 2) оба адсорбента легко регенерируются при 105—150° (так, в течение 1 часа процент снятой влаги при 105° составляет для I 98,0 и для II 98,3—98,8, а при 150° для I 100,0 и для II 99,44—99,64); 3) скорость сушки ПС до В: 11—12% составляет в час: при подаче 200 м<sup>3</sup>/час воздуха 0,40%, при 300 м<sup>3</sup>/час 0,50%, а при 400 м<sup>3</sup>/час 0,60%. После достижения указанной В скорость сушки падает и составляет соответственно 0,20; 0,23 и 0,25% в час; 4) при одних и тех же подачах воздуха скорость сушки ПС холодным обезвоженным воздухом (Ф 20—25%) значительно выше скорости сушки воздухом, подогретым до 40—60°.

Г. Фрид  
5Н332. Новый метод очистки масляных семян от минеральных примесей. Андренко Г. П. Масл.-жир. пром-сть, 1960, № 8, 26—28.—Изучен процесс очистки обрушенного арахиса (А) и разработан новый метод его очистки с учетом физ.-мех. свойств очищаемого материала (ОМ). Установлено, что: 1) уд. вес ядра А 1—1,1, а минер. примесей (МП) в обрушенном А 2—2,6; последние состоят в основном из твердой породы (камней) и лишь частично из глинистых и рыхлых пород, близких по уд. весу и наружности к основному материалу; 2) при очистке просеиванием через решето (Р) отделяются только наиболее мелкие МП; 3) скорость витания МП, остающихся на Р после очистки, примерно такая же (или несколько больше), у ядра А, поэтому выделить камни из ОМ одним лишь воздушным потоком невозможно. Положительные результаты очистки получены на приводимом в колебательное движение пневматич. грохоте с отделением тяжелых МП путем создания состояния, сходного с жидким, необходимого для осаждения и накопления этих МП на поверхности Р грохота. Схема очистки: подача ОМ в горловину питателя грохота → поступление ОМ под давлением вышестоящих слоев на Р, установленное наклонно по отношению к воздушному потоку, создаваемому спец. вентилятором → равномерное продувание воздухом всей поверхности Р → осаждение тяжелых МП и удержание их от перемещения в продольном направлении с помощью перегородок, установленных на поверхности Р перпендикулярно направлению движения ОМ → сход подвижных слоев ОМ через спусковой лоток. Периодически Р очищают от накопленных тяжелых МП. Грохот работает с наибольшей эффективностью при амплитуде его колебания 16—24 мм, 220—230 колебаниях/сек. скорости воздушного потока 8—10 м/сек, подаче ОМ со скоростью 75—85 кг/час на каждый дм ширины Р (при этом выделяются до 98% имеющегося в ОМ сора) и предварительное обычное просеивание ОМ через Р для удаления содержащихся в нем более мелких МП.

Г. Фрид  
5Н333. Лабораторный аппарат для извлечения и количественного определения содержания жира. Hahn, M. me, Ruysen B. Appareil permettant l'extraction et le dosage rapide des matières grasses en laboratoire. (Oléomètre D. 10-CNTA). «Agron. trop.», 1959, 14,

№ 6, 721—726 (франц.).—Предложен метод определения масляности семян, основанный на изменении плотности мисцеллы в зависимости от содержания масла в семенах. Пробу семян измельчают в присутствии р-рителя (о-дихлорбензола) (плотность 1,306 при 20°) и затем определяют плотность отфильтрованной мисцеллы, и из выраженной графически зависимости масляности семян — плотность мисцеллы находят масляность семян. Анализ производится за 15—20 мин. с точностью 0,3—0,5%. В. Белобородов

5Н334. Современная технология жиров и жировых продуктов. LXIII. Извлечение масел и жиров из сырья. Kaufmann P., Grothues B. Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte. LXIII. Die Grundlagen der Gewinnung der Öle und Fette aus den Rohstoffen. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 12, 1261—1268 (нем.).—Описаны типы кольцевых камерных центрифуг (КЦ) для выделения из жидкости твердых частиц с большим по сравнению с жидкостью уд. весом: открытые, полукрытые, закрытые и герметические. Приведены схемы, фотографии, указаны фирмы-изготовители. КЦ применяются для осветления жидкостей в текстильной, нефтяной, пищевой, жировой и лакокрасочной пром-стях. Сообщение LXII см. РЖХим, 1961, 3Н291.

Г. Шуруев  
5Н335. К вопросу об улучшении конструкций аппаратов для приготовления мезги в производстве растительных масел. Голдовский А. М. «Масл.-жир. пром-сть», 1960, № 8, 3—11.—Применение в произ-ве растительных масел машин и аппаратов непрерывного действия позволило интенсифицировать ряд важных технологич. операций, однако продолжительность жарения не снизилась. Последнее приводит к жаровням больших размеров, занимающим много места и отдающим в помещение много тепла, что ухудшает условия труда. Снижение продолжительности жарения должно производиться с учетом необходимости получения мезги, обладающей общей и внутренней однородностью частей. Для этого должна быть обеспечена одинаковая продолжительность обработки частиц при прохождении через жаровню. Этот вопрос изучался при переработке семян хлопчатника, подсолнечника и арахиса, с применением шести- и пятичленных жаровен (и барбанных жаровен для сравнения) путем определения продолжительности прохождения через жаровни различных добавок. Частицы добавок начинают выходить из последнего чана жаровни через 3—20 мин. после поступления их в первый чан, после чего следует выход частиц в течение длительного периода. Из жаровен прессов ФП и МП добавки перестали выходить через 94—150 мин., из пятичленных жаровен Ростовского а-да — через 77—110 мин., из жаровни пресса ЕП — приблизительно через 300 мин. Приведенное дает основание предполагать, что и частицы материала проходят через жаровни при поточно-непрерывном жаренье с неодинаковой скоростью, а это неизбежно приводит к неодинаковой тепловой обработке частиц материала и, следовательно, к повышению общей неоднородности приготавливаемой мезги. Главной причиной неодинаковой продолжительности прохождения частиц материала через чанную жаровню является то, что вожи мешалок подбрасывают материал против направления потока, а поступающие частицы быстро смешиваются с уже имеющимися частицами, проходя в следующий чан и т. д. В самой конструкции жаровни при поточно-непрерывном жаренье имеется противоречие. Обсуждается вопрос о применении порционно-непрерывного жарения.

В. Белобородов  
5Н336. Герметизация вывода жира из фильтрпресов. Зарембо Г. В. «Масл.-жир. пром-сть», 1960, № 1, 33—34.—С целью предохранения жиров от окисления кислородом воздуха и улучшения их качества модернизирована плита фильтрпрессы. Нижний канал заглушен, а в верхнюю часть отверстия прилива

прессов  
снабжен  
весь пр  
ники ат  
ми, ко  
ного ма

5Н337  
халонит  
for dryi  
№ 10, 4

цесс, п  
масла  
мян. До  
ния в

5Н338  
Н. В. С  
1959, 10  
руб в  
~2,5 м  
масла  
ным и  
вонием

5Н339  
для у  
La k s  
m a s  
the det  
Amer.  
(англ.)  
для ус  
Хилдич  
ганата  
ром ос  
существо

5Н340  
sorgpne  
(слова  
рыме м  
указан  
стности  
сорбиги

5Н341  
Matt  
«J. Am  
(англ.)  
льняно  
на раф  
же вол  
получи  
ления  
ды. Би

5Н342  
G. de,  
der Ste  
1114—  
делены  
стерин

мате и  
титель  
и олия  
размер  
ринов  
стояни

во все  
степен  
лучше  
при пр  
вода (х  
хромат  
стерин  
COOH-

Для о

прессован вкладыш с отверстиями. Верхний прилив снабжен смотровым стеклом, через которое проходит весь профильтрованный жир. Нижний и верхний угольники арматуры смотрового стекла снабжены клапанами, которые перекрываются в случае появления мутного масла или в случае поломки стекла.

В. Белобородов

**5Н337. Методы экстракции при производстве высушающих масел.** Wingard M. Rex. Extraction methods for drying oils. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1959, 36, № 10, 483—490 (англ.).—Обсуждаются технологич. процесс, применяемое оборудование, а также стоимость масла при различных методах извлечения его из семян. Дан историч. обзор развития техники прессования в различных странах.

**5Н338. Экстракция рисовых отрубей.** Parekh H. V. Solvent extraction of rice bran. «Chem. Age India», 1959, 10, № 4, 457—459, 461—468 (англ.).—Рисовые отруби в Индии вырабатываются ежегодно в кол-ве ~2,5 млн. т. Обсуждаются возможности экстракции масла из рисовых отрубей периодич., полупрерывным и непрерывным способами, в частности, с применением в качестве р-рителя, этанола. В. Белобородов

**5Н339. Критическое изучение методов окисления для установления глицеридного состава жиров.** Lakshminarayana Gollamudi, Rebello Damascene. A critical study of the oxidation methods for the determination of glyceride composition of fats. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 6, 274—281 (англ.).—Сравнение двух методов окисления жиров для установления их глицеридного состава: а) метод Хилдича и Ли, состоящий в окислении р-ром перманганата в ацетоне и б) метод Карпа, окисление в котором осуществляется перманганатом в ацетоне в присутствии избытка (3—6%) уксусной к-ты. Б. Хавкина

**5Н340. Об адсорбционной очистке.** Matá š M. O adsorpcnej rafinácii. «Ropa a uhlie», 1959, 1, № 7, 201—204 (словац.).—Сформулированы некоторые задачи, которые могут быть решены с применением адсорбции, указаны области практич. применения адсорбции, в частности сообщено о существовании установок для адсорбционной очистки масел. По резюме автора

**5Н341. Методы рафинации высушающих масел.** Mattikow Morris. Refining methods for Drying oils. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1959, 36, № 10, 491—495 (англ.).—Описаны общезвестные методы рафинации льняного и соевого масел. Из новых методов указано на рафинацию с помощью уксусного ангидрида, а также водн. р-ров аммиака. В последнем случае удается получить нейтр. масло и соапсток, который после удаления  $NH_3$  в результате сушки, представляет фосфатид. Библи. 16 назв.

М. Ваньян

**5Н342. Хроматография стерина на бумаге.** Zotti G. de, Capella P., Jacini G. Papier-Chromatographie der Sterine. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 11, 1114—1119 (нем.; рез. англ., исп., франц., русск.).—Определены коэф. распределения и величины  $R_f$  некоторых стерина и их производных в различных системах р-рителей. Изучены условия хроматографирования на бумаге и проведено разделение стерина некоторых растительных масел (льняного, чайных семян, рапсового и оливкового). На бумагу Шлейхер — Шюль № 2043в размером  $50 \times 14$  см наносит исследуемые образцы стерина и их производных в кол-ве 50—100  $\mu$  на расстоянии 3,6 см от края бумаги. Стационарной фазой во всех случаях служит керосин с т. кип. 220—240°; степень пропитки бумаги 0,138 г/дм<sup>2</sup>. Установлено, что лучшее разделение свободных стерина происходит при применении в качестве подвижной фазы пиридина (85; 15), т-ре 15° и продолжительности 40 час. Для хроматографирования ацетил-, хлорацетил-, бензил-стерина применяют в качестве подвижной фазы  $CH_3COOH$ -вода (98 : 2); т-ра 27°, продолжительность 63 час. Для обнаружения ацетил-, бензил- и свободных сте-

ринов хроматограмму опрыскивают 20%-ным  $SbCl_5$  в хлороформе; после сушки при 50° в течение 15—20 мин. на бумаге появляются сине-фиолетовые пятна стерина; эргостерин дает красно-фиолетовое пятно. Вместо  $SbCl_5$  можно применять р-р  $SbCl_5$  в 50%-ной  $CH_3COOH$ ; хроматограмму сушат при 80° 5 мин. и получают сине-фиолетовые пятна. Для обнаружения малонил-стерина высушенную хроматограмму погружают на 45 мин. в водн. р-р ацетата меди, затем 3 раза промывают водой, содержащей  $CH_3COOH$  (2 мл в 10 л воды) и под конец промывают 10 мин. проточной водой. После погружения хроматограммы 1,5%-ной водн. р-р  $K_4Fe(CN)_6$  получают кирпично-красные пятна. Для идентификации стерина применяют насыщ. р-р 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl; на желтом фоне появляются красно-оранжевые пятна. Для хроматографии испытаны другие системы р-рителей. Положительные результаты дала система  $CH_3COOH$ — $CH_2ClCOOH$ -вода — керосин. Не дали положительных результатов следующие системы: этанол —  $H_2O$  — керосин, фенилцеллозоль — метанол — керосин,  $CH_3COOH$  — ацетон — вода — керосин и  $CH_3COOH$  — ацетонитрил — вода — керосин. Для определения коэф. распределения 10 мг в-ва растворяют в 10 мл р-рителя, обладающего большей растворяющей способностью, насыщают вторым р-рителем при заданной т-ре, затем добавляют 10 мл второго р-рителя, смесь встряхивают 1 мин., оставляют стоять на ночь при постоянной т-ре, после чего отбирают по 5 мл от каждой фазы р-рителя, отгоняют р-ритель и определяют вес остатка.

С. Корз

**5Н343. Изучение процесса окисления жиров ксеноподом при повышенной температуре.** Sedláček B. A. J., Beneš V. Vergleichende analytische Studien zum Ablauf der Fettoxydation durch Sauerstoff bei erhöhter Temperatur. «Nahrung», 1959, 3, № 7-8, 694—700 (нем.; рез. англ., франц., русск.).—Проводились исследования с целью установления аналитич. критериев начала порчи жиров при повышенной т-ре (70°). Определяли перекисное, кислотное, карбонильное и йодное числа, содержание эпоксидов и коэф. преломления. Кроме того, были применены колориметрич. методы (с тиобарбитуровой к-той и с дифенилкарбазидом), а также оценка жиров по Крейсу, проба на содержание кетонов по Шмалльфуцу. Отмечено, что оба колориметрич. метода дали надежные результаты. А. Зеленецкая

**5Н344. Об особенностях и условиях каталитического воздействия ультрафиолетовых лучей на свойства жиров и некоторые данные к выяснению процесса «ржавления» рыбы.** Рыспаев С. Р. «Тр. 1-й Научн. сессии по вопр.: Пробл. жира в питании. JL», 1959, 100—110.—Воздействие УФ-облучения на различные жиры связано с хим. строением жирных к-т, типичных для данного жира. Обесценивание растительных масел (РМ) и животных жиров связано, по-видимому, не столько с хим. строением глицеридов жирных к-т, сколько зависит от свойств присутствующих в них пигментов. РМ, не имеющие высоконенасыщ. жирных к-т, при УФ-облучении совсем не дают или дают небольшое увеличение вязкости и ацетильного числа. РМ, обладающие жирными к-тами с 2, 3, 4 и 5 двойными связями, при УФ-облучении дают резкое нарастание вязкости и ацетильного числа. Животные жиры (бараний, свиной, конский и молочный) при УФ-облучении проявляли малое нарастание вязкости; нарастание ацетильного числа было выражено, но до высоких абсолютных значений не доходило. Исключение из животных жиров составляет жир печени трески, из которого отмечено резкое нарастание ацетильного числа и вязкости при всех сроках облучения; это связывается с наличием в нем высоконенасыщ. клупаноденовой к-ты. Получена экзепим. модель процесса «ржавления» рыбы на фильтровальной бумаге. Обнаружено, что УФ-лучи препятствуют появлению внешних признаков «ржавчины».

По резюме автора

5Н345. Изменение качества хлопкового масла при его хранении. Стерлин Б. Я., Бурнашева С. Н. «Узб. химия ж., Узб. хим. ж.», 1960, № 3, 54—57 (рез. узб.).—Исследованы изменения хлопкового масла (ХМ) с большим содержанием нативного госсипола (I) в процессе его хранения в течение 3 месяцев в закрытых бутылках при  $\sim 20^\circ$  в темноте. Исходное ХМ и хранившиеся образцы подвергали гидратации (Г) с разными кол-вами воды. Показано, что: 1) при хранении негидратированного ХМ содержание в нем фосфатидов (Ф) и зрелость (Ц) практически не изменяются в течение 3 месяцев, а содержание I снижается с 1,82 до 1,31%. Кислотное число (КЧ), определяемое ацидиметрич. титрованием, не изменяется, а истинное КЧ, вычисляемое по ф-ле  $KЧ_{ист} = KЧ - (0,32 \text{ Ф} + 2,15 \text{ I})$ , увеличивается в результате самопроизвольного гидролиза ХМ, перекрывающего снижение КЧ в результате связывания Ф с I; 2) при Г выводятся не все Ф. Лучшие показатели по Ц и стему Г получают при Г с 4% воды (кол-во Ф при этом снижается с 1,23 до 0,55%). При хранении ХМ снижается кол-во Ф, выводимых в процессе Г; 3) рафинируемость образцов ХМ зависит от срока их хранения и конц-ии NaOH [при конц-ии 138 г/л NaOH и 100%-ном ее избытке Ц исходного ХМ (13,5 красных при 35 желтых по цветомуру ВНИИЖ-12) через 1,2 и 3 месяца увеличилась и составила соответственно 20,5, 33,0 и 37,0 красных; при конц-ии 329 г/л NaOH и избытке 150% за 3 месяца увеличилась с 8 до 11 красных]; 4) Ц гидратированного и вслед за тем рафинированного ХМ выше Ц рафинированного ХМ без предварительной его Г, т. е. при хранении происходит изменения I и Ф, ухудшающие рафинируемость ХМ (происходит накопление производных I, не реагирующих со Ц, и снижение степени выведения Ф при Г хранившегося ХМ).

5Н346. Определение галлатов в пищевых жирах. Cassidy W., Fisher A. J. The determination of galates in edible fats. «Analyst», 1960, 85, № 1009, 295—297 (англ.).—Для определения галлатов в пищевых жирах встряхивают 1 мин. 10 г расплавленного исследуемого в-ва (если в-во твердое, то его смешивают с равным кол-вом жидкого парафина) с 25 мл 95%-ного  $CH_3OH$ , нагревают 15 мин. при  $40-45^\circ$  на водяной бане, затем верхний слой переводят в мерную колбу емк. 50 мл. Снова экстрагируют 20 мл 95%-ного  $CH_3OH$ , выливают верхний слой в ту же мерную колбу и разбавляют до метки. Содержимое колбы встряхивают 30 сек. с 1 г  $CaCO_3$  и фильтруют, отбрасывая небольшое кол-во начального фильтрата. К 10 мл фильтрата добавляют 1 мл  $(CH_3)_2CO$  и 10 г порошка соли Мора, встряхивают 1 мин. и через 30 мин., после появления окрашивания, измеряют оптич. плотность при 580 мμ. Содержание галлата в мл на 11 мл конечного р-ра равно  $dk$ , где  $d$  — найденная оптич. плотность,  $k$  0,622, 0,785 или 0,952 для  $n$ -пропанд,  $n$ -октил или  $n$ -додециллата соответственно.

Г. Молдованская

5Н347. Новый, основанный на применении комплексонов, метод определения пропильгаллата в жирах. Sedláček B. A. J. Eine neue semimikro-komplexometrische Methode zur Bestimmung von Propylgallat in Fetten. «Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.», 1959, 111, № 2, 108—111 (нем.).—Метод основан на образовании малорастворимого в воде соединения галловой к-ты (или ее эфиров) с двухвалентной ртутью и последующем определении ртути с помощью комплексонов. Навеску жира ( $\sim 25$  г) растворяют в петр. эфире (150 мл) и из полученного р-ра галлаты повторно ( $\sim 5$  раз) экстрагируют водой, подогретой до  $50^\circ$ , проводя водн. р-ры через маленький складчатый фильтр и принимая их в колбу. К аликвотной части полученного водн. р-ра добавляют 2 мл 10%-ного водн.  $(CH_3COO)_2Hg$  и 0,5 мл 10%-ного  $CH_3COONa$  (водн.). Смесь кипятят с обратным холодильником  $\sim 10$  мин. После охлаждения осадок

отфильтровывают. Избыток  $(CH_3COO)_2Hg$  отмывают теплой водой (проба в 1%-ном спирт. р-ром дифенилкарбазида). Осадок на фильтре растворяют в 10 мл 1%-ной HCl и переносят 100 мл дистил. воды в колбу для титрования. После добавления 25—50 мл 0,005 М р-ра комплексонов, в зависимости от ожидаемого кол-ва пропильгаллата р-р нейтрализуют 1%-ным NaOH; затем добавляют 2 мл 10%-ного водн.  $(CH_3COO)_2Hg$  и 0,5 мл конц.  $NH_4OH$  и воды до 100 мл, небольшое кол-во эрлохромового Т и избыток комплексонов оттитровывают 0,005 М р-ром  $ZnSO_4$ . Ставят слепой опыт. 1 мл 0,005 М р-ра комплексонов соответствует 0,445 мл пропильгаллата (эмпирически установленный фактор пересчета).

А. Зеленецкая

5Н348. О новых путях приготовления заводских катализаторов для гидрогенизации жиров. Тютюников Б. Н., Новицкая И. И. «Маслоб. жир. пром-сть», 1960, № 6, 18—21.—В качестве носителя Ni-катализатора предложен кислый алюмосиликат. Катализатор получали новым обменом из р-ров Ni-солей (из формата или ацетата) при pH 5,5—6,8. Сообщено, что Ni в полученном таким образом катализаторе оказывается распределенным более равномерно по зернам носителя и производительность катализатора выше, чем у заводского — из формата без носителя. Отделение катализатора от саломаса осуществляется легче.

К. Склобовский

5Н349. К вопросу гидрогенизации жирных кислот. Гусева М. Г., Пороло Л. В. «Маслоб. жир. пром-сть», 1960, № 6, 21—24.—Опытами в лабор. условиях и на полупромышленной установке показано, что технич. жирные к-ты (I) подсолнечного масла могут быть гидрогенизованы в продукт с высокой т. пл. Процесс вели при давл. 1—2 атм и т-ре  $200-205^\circ$  и  $220-230^\circ$ . Катализатор медно-никелевый, предварительное восстановление его  $H_2$  не обязательно. Лучшие результаты получают в присутствии небольшого кол-ва нерасщепленного масла.

К. Склобовский

5Н350. Кинетика и механизм гидрогенизации подсолнечного масла в растворах. Голодова Л. С., Соколовский Д. В., Подъячева Е. А. «Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР», 1959, 5, 44—49.—При гидрогенизации подсолнечного масла в присутствии скелетного Ni-катализатора, приготовленного из 33%-ного Ni-Al-сплава, в абс. спирте при атмосферном давлении и  $60^\circ$  снимались кинетич. и кривые потенциала катализатора. Показано, что потенциал катализатора (ПК) отражает насыщение к-т различной степени непредельности более четко, чем кинетика этого процесса. Глицериды линолевой к-ты гидрируются в первую очередь с большей скоростью и при более низком значении ПК. Глицериды олеиновой к-ты гидрируются во вторую очередь с меньшей скоростью при ПК близком к обратному водородному значению.

Н. Близня

5Н351. Производство «стеариновой» кислоты с применением гидрогенизации кислот пальмового масла. Bhattacharya M. S. Production of «stearic» acid by hydrogenation of palm fatty acids. «Indian Oil and Soap J.», 1959, 25, № 2, 81—91 (англ.).—Изначально зависимость процесса гидрогенизации жирных к-т пальмового масла с Ni-катализатором с целью получения «стеариновой» к-ты. Опыты ставились при давлении (10 и 3,5 атм), т-ре (140 и  $180^\circ$ ), кол-ве катализатора (0,2—0,4%), причем часть опытов выполнялась с «отработанным» катализатором. Для производственных условий рекомендованы: давление 3,5 атм, т-ра  $165^\circ$ , кол-во катализатора 0,2% (содержание Ni 20%).

Н. Близня

5Н352. Хроматографический метод определения содержания углеводов в спиртах, получаемых гидрогенированием жирных кислот. Веселов В. В., Оречкин Д. Б., Попова Н. В. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1959, № 12, 75—78.—Разработан хроматографич. метод определения углеводов в смесях со спиртами до



С<sub>8</sub>, получаемыми при восстановлении водородом жирных к-т. В адсорбционную колонку (длина 210 мм, внутренний диам. 10 мм) с удлиненным конусом (90 мм), в нижнем конце которого впаива стекланный фильтр, помещают 5 г силикагеля марки КСМ и активности 11—12 м. на 100 г адсорбента (определено по методу Е. А. Михайловой и Б. А. Казанского). 1 мл исследуемого продукта заливают в колонку микропипеткой при непрерывном просасывании воздуха водоструйным насосом, присоединенным к нижней части колонки. Вытеснение продукта производят этиловым спиртом (10—15 мл) при постоянном давлении (0,7—1,0 атм). Продолжительность одного определения 45 мин. Приведены схема колонки и подробное описание проведения анализа. Для каждой партии силикагеля определялась величина потерь на адсорбенте. Установлено, что для одной и той же партии силикагеля потери являются постоянной величиной и при анализе 1 мл продукта любого состава в указанных условиях потери составляют 0,018 мл. Наибольшая четкость разделения компонентов смеси достигалась при применении мелкого силикагеля (270 меш). Методика проверялась на искусств. смесях изоктан и *n*-вторичным октиловым спиртом. Найдено, что примеси эфиров карбоновых к-т на результаты анализа не влияют. Расхождение между двумя параллельными определениями 0,0—1,0%.

5Н353. Опыт непрерывного расщепления жиров в аппарате колонного типа. Иродов М. В., Пороло Л. В., Арутюнян Н. С., Дмитриева Н. А. «Масло-жир. пром-сть», 1960, № 7, 30—31.—Разработана технологич. схема непрерывного безреактивного расщепления жиров (Ж) по принципу противотока Ж и воды в аппарате колонного типа и приведены результаты опытов расщепления Ж на опытно-промышленной установке, смонтированной на Запорожском масло-жировом комбинате [приведены схема установки, описание ее работы и регулирующих устройств по поддержанию требуемого давления в колонне (К), выпуску глицериновой воды из К, выпуску жирных к-т и продукке линия паром, а также по контролю т-ры]. В проведенных опытах пустую К (из кислотоупорной стали марки 1Х18Н9Т, высотой 16 м, диам. 0,3 м, общей емк. 700 кг) нагревали паром давл. 20 атм до 210°, после чего в нее подавали 400 кг нагретого до 210° Ж, а затем, не прекращая подачи Ж, включали пультжер, подающий воду. По заполнении К подачу Ж временно прекращали и через слой Ж пропускали воду в течение 2 час. до глубины расщепления (ГР) 87—90%, затем подачу Ж возобновляли; в дальнейшем подача Ж и воды в К и вывод из нее продуктов р-ции осуществлялись с помощью автоматически действующих регулирующих устройств. Производительность установки 90—100 кг жирных к-т в час; ГР 92—94%; продолжительность пребывания Ж в К 3—3,5 часа; отклонение соотношения между кол-вами Ж и воды в К от заданных пределов незначительно. Отмечается возможность достижения более высокой производительности установки и большей ГР при применении пара более высокого давления. На основе полученных результатов разработано технич. задание для проектирования аналогичной установки промышленного типа. Г. Фрид

5Н354. Перезтерификация жиров. Артамонов П. А. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 7, 1449—1465.—Характеристика процессов межмолекулярной и внутримолекулярной перезтерификации (П) жиров. Более широкое понимание П как процесса, приводящего к изменению положения кислотных радикалов в сложных эфирах по отношению к спиртовым радикалам. Литературный обзор п.-и. работ в области П различных жиров: т-ры П, природы и кол-ва применяемых катализаторов в процессе П (к-т, оснований, солей, металлов и их сплавов); преимущества сплава Na-K и суспензий CH<sub>3</sub>ONa в ксилоле как наиболее активных

катализаторов, снижающих т-ру П, и недостатки этих катализаторов. Изложение существующих теорий для объяснения распределения кислотных радикалов между глицеридами [теорией равномерного распределения (Р), статистического Р, частично статистического Р, ограниченно статистического Р]. Практич. осуществление межмолекулярной П животных жиров и растительных масел. Ацидолиз триглицеридов и жирных к-т. Алкоголиз глицеридов (метанолиз, этанолиз, глицеролиз). Библ. 139 назв. Г. Фрид

5Н355. Каталитическая этерификация олеиновой кислоты. Dunlap L. H., Heckles J. S. Catalyzed esterification of oleic acid. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 6, 281—285 (англ.).—Исследовано влияние катализаторов (К) на процесс этерификации олеиновой к-ты этиленгликолем. В качестве К применялись соли двувалентных металлов: ацетаты, салицилаты или стеараты и кислоты К, а именно, *n*-толуолсульфокислота и ZnCl<sub>2</sub>. Установлено, что при т-ре 180° и конц-ии К, равной 0,005 М/100 г олеиновой к-ты, салицилаты и ацетаты действуют одинаково. Наибольшая скорость этерификации в присутствии ацетата цинка наблюдается при конц-ии его 0,20 М/100 г олеиновой к-ты и т-ре 200°. Рассчитанная из температурной зависимости энергия активации оказалась 14,8 ккал/моль. Найдено, что самым активным К являются *n*-толуолсульфокислота и стеарат олова, которые в 4—6 раз превосходят по активности ацетат и хлорид цинка. Все данные представлены таблицами и графиками. Б. Хавкина

5Н356. О позиционной изомеризации жирных кислот при взаимодействии жира со щелочью. Павлов Г. М., Поддубный В. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1960, № 3, 132—134.—Изучены возможность позиционной изомеризации (ПИ), т. е. перемещения двойных связей (ДС) в процессе взаимодействия жиров со спирт. щелочью и влияние продолжительности воздействия щелочи на жиры. Для идентификации жирных к-т (ЖК) с различным положением ДС применен метод окисления ненасыщ. ЖК по местам ДС с последующим разделением образовавшихся двухосновных карбоновых к-т (ДКК). Объектом исследования служило рафинированное соевое масло с содержанием насыщ. к-т 13,16%, которое нагревали в течение 0,5; 1 и 3 час. со спирт. 0,5 н. КОН и полученные из образованного мыла ЖК переводили в метиловые эфиры, которые подвергали окислению KMnO<sub>4</sub> в ацетоне. Одновременно для сравнения окисляли исходное масло. Продукты окисления извлекали диэтиловым эфиром, промывали до нейтр. р-ции, отгоняли эфир и обрабатывали спирт. КОН. После отгонки спирта мыла разлагали разб. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, одноосновные к-ты экстрагировали петр. эфир, а ДКК — диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки высушивали прокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отгоняли эфиром и ДКК подвергали распределительной хроматографии в условиях, позволяющих разделять полученные смеси ДКК на к-ты с 8—13 атомами С и выше. По хроматограммам рассчитывали процентное содержание к-т с различным кол-вом С-атомов в смесях ДКК. При этом установлено, что: 1) основное кол-во первых от карбоксильной группы ДС во всех случаях находится в положении 9—10, значительное их кол-во — в положении 8—9 и небольшое кол-во — в положениях 10—11, 11—12, 12—13, 13—14 и выше; 2) с увеличением длительности омыления содержание ДКК с С<sub>9</sub> уменьшается, а содержание ДКК с С<sub>8</sub>, С<sub>10</sub>, С<sub>11</sub>, С<sub>12</sub>, С<sub>13</sub> и выше увеличивается, т. е. в процессе взаимодействия жиров со спирт. щелочью происходит ПИ ненасыщ. ЖК, степень которой увеличивается с увеличением длительности этого взаимодействия; 3) перемещение ДС неминуемо приводит к образованию сопряженных систем ДС, что отражается на величинах йодных чисел, которые снижаются с увеличением длительности омыления. Г. Фрид

5Н357. Каталитическая изомеризация масел и жиров. Tanabe Keizo. «Tokai kōshi sikkensō hokoku, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo», 1959, 54, № 9, 293—297, XXXI (японск.; рец. англ.).—При изомеризации соевого и хлопкового масел применяли различные катализаторы. Найдено, что каталитич. способность Ni-сульфата и Ni-оксалата выше, чем Ni на угле. Рядом экспериментов показано, что изомеризация идет лучше, если брать Ni, уголь и Ni-сульфат (или Ni-оксалат) в соотношении 1:5:2, т-ру р-ции держать 200°, продолжительность р-ции 4—5 час. и катализатор вводить 15%.

5Н358. Получение чистой олеиновой кислоты из оливкового масла. Rubin Leon J., Paisley Wil- low. Pure oleic acid from olive oil. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 6, 300—302 (англ.).—2-кратным фракционным осаждением р-ром мочевины в метаноле (5 кг мочевины в 15 л метанола) при ~20° и затем 3-кратной перекристаллизацией кислого мыла при 3° с последующей обработкой избытком 5%-ной HCl и экстрагированием гексаном, из оливкового масла получена чистая олеиновая к-та. Выход продукта составляет 36—43%. Данный метод дает олеиновую к-ту со следующими характеристиками:  $n_D^{20}$  1,4573, йодное число 89,4.

5Н359. Цианэтирование и инфракрасные спектры некоторых производных рицинолевой кислоты. Dupuy H. P., Calderón Roberto, McCall E. R., O'Connor R. T., Goldblatt L. A. The cyanoethylation and infrared spectra of some ricinoleic acid derivatives. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1959, 36, № 12, 659—663 (англ.).—Изучена р-ция цианэтирования 4-рицинолеилморфолина (I), 4-(12-оксистеарил)-морфолина (II), 4-рицинолаидилморфолина (III), 1,12-диоксис-9-октадецена (IV) и 1,12-диоксисоктадекана (V). Для получения 4-(12-β-цианоэтоксисолеил)-морфолина (VI) в 2-л колбу с обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и магнитной мешалкой заливают 368 г (1 моль) I, 368 г диоксиана (VII), добавляют 37 мл воды и 37 мл триэтанола В (оксисбензил триметиламмоний VIII). Смесь перемешивают, нагревают до 50° и в течение 30 мин. добавляют 2 моля (106 г) акрилонитрила (IX). Р-цию ведут при 60—70° в течение 3 час., горячую смесь выливают в 3 л эфира и оставляют стоять на несколько часов, при этом из р-ра выделяется полиакрилонитрил. Эфирный р-р промывают три раза по 300 мл 0,1 н. HCl и дважды дистил. водой, упаривают в вакууме, сырой продукт быстро (200 г/час) перегоняют; дистилят (т. кип. 248—254°/0,02 мм) кристаллизуют из 15 объемов метанола при -70°,  $n_D^{20}$  1,4816. 4-(12-β-цианоэтоксисолеил)-морфолин (X) получают в аналогичных условиях; дистилят (т. кип. 246—252°/0,02 мм) кристаллизуют из 10 объемов ацетона при -25° для отделения II. После упаривания ацетона в вакууме X кристаллизуют на 15 объемов метанола при -70°, т. пл. 35,2—36,2°,  $n_D^{20}$  1,4684. 4-(12-β-цианоэтоксисолеил)-морфолин (XI) получают аналогично VI. Дистилят (т. кип. 247—255°/0,02 мм) кристаллизуют из 3 объемов ацетона при -70° для отделения III. После упаривания ацетона в вакууме XI кристаллизуют из 15 объемов метанола при -70°,  $n_D^{20}$  1,4816. Для получения 1,12-бис-(β-цианоэтоксис)-цис-9-октадецена (XII) к смеси I моля (284 г) IV, 284 г VII при перемешивании при ~20° добавляют 28 мл воды и 28 мл VIII, затем 4 моля (212 г) IX в течение одного часа. Т-ра при этом растет от 25 до 70°. Р-цию ведут 3 часа при 60—70°, затем обрабатывают аналогично описанному выше. Дистилят (т. кип. 228—238°/0,02 мм) кристаллизуют из 15 объемов метанола при -70°,  $n_D^{20}$  1,4632. 1,12-бис-(β-цианоэтоксис)-октадекан (XIII) получают аналогично; дистилят (т. кип. 230—240°/0,02 мм) кристаллизуют из 10 объемов ацетона при -25° для отделения I. После упаривания ацетона в вакууме XIII кристаллизуют из 20 объемов метанола при -25°,  $n_D^{20}$

1,4562. 1,12-бис-(β-цианоэтоксис)-транс-9-октадецен (XIV) получают известным способом изомеризацией XII,  $n_D^{20}$  1,4622. Изучение спектров для всех полученных в-в показало, что для цианэтированных продуктов VI, X, XI, XII, XIII характерен максимум поглощения при 4,44 мк, а для транс-конфигурации XIV — при 10,3 мк. Коэф. поглощения при указанных длинах волн может служить основой для колич. определения C≡N групп. Приведены ИК-спектры всех полученных в-в и графики зависимости поглощения от их конц-ии.

5Н360. О составе остатков от разгонки продуктов пиролиза метилового эфира рицинолевой кислоты. Naudet M., Vezinet P. Sur la composition des résidus de pyrolyse du ricinoléate de méthyle industriel. «Rev. franç. corps gras», 1960, 7, № 7, 385—391 (франц.).—Изучали состав кубовых остатков, полученных в пром-сти. Петр. эфиром выделена нерастворимая в нем фракция (3,8%), состоящая главным образом из метилового эфира диоксистеариновой к-ты. Фильтрат после отгонки Петр. эфиром подвергали молекулярной перегонке. Отгонялось ~70% метиловых эфиров жирных к-т, не подвергнувшихся пиролизу (из них 21% диеновых к-т, 18% олеиновой и 18% рицинолевой к-ты). Остаток содержал 22% глицеридов и нестойкие полимеры, из которых омылением могут быть получены ундециленовая и рицинолевая к-та (по 7% от веса изучаемого остатка), ≤6% стойких полимеров и ≤5% неомыляющихся в-в. Приведены таблицы с данными функционального, хроматографич. и спектрофотометрич. анализа. Показано, что для промышленного использования остатков пиролиза вместо молекулярной перегонки без существенного снижения выходов можно применять разгонку при 0,5—0,8 мм рт. ст.

5Н361. Стабилизация фосфатидов в подсолнечном масле и получение салатного масла. Скипин А. И., Ермолин С. С., Щербина К. П. «Маслоб-жир. пром-сть», 1960, № 8, 28—30.—На основе представлений о поведении коллоидно-растворенных фосфатидов (Ф) в масле (М) предлагается способ стабилизации Ф в растительных М путем обезвоживания их и содержащихся в них Ф высушиванием под вакуумом. Этот способ достигается значительное снижение критич. т-ры коагуляции Ф, а следовательно, более высокая устойчивость Ф при хранении М, которое получается более прозрачным без фильтрации или сепарирования. При высушивании из М вместе с влагой частично удаляется и содержащийся в нем воздух, благодаря чему устраняется окисление М. Показано также, что из подсолнечного М, полученного по любой технологии, сегомо (форчанного, форпрессового, форчан-шнекпрессового и шпеллерного гидратированного), можно — после горячей фильтрации через тройную ткань — приво- тожить салатное М путем добавления в исходное М фосфатидного концентрата из расчета содержания в М 0,7% Ф и последующего высушивания М при ост- точном давл. ≤ 10 мм рт. ст. до влажности М 0,002—0,004% (влажность Ф 0,57%).

5Н362. Дилатометрия живых веществ. Capella Pompeo. La dilatometria delle sostanze grasse. «Oli miner., grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 3, 495—502 (итал.).—Обзор. Библ. 21 назв.

5Н363. Промышленный опыт окисления парафина из сернистых нефтей. Велизарьева Н. И., Рапо- порт И. Б., Маньковская Н. К., Барсегян И. Б., Шиман А. М., Бабаев В. И., Сухотечин И. С. «Химия и технот. топлива и масел», 1960, № 7, 11—16.—В результате опыта окисления и переработки на Шебекинском комбинате, очис. парафина Ново- Уфимского нефтеперерабатывающего з-да, с соде- жанием масла до 2% и выкипающего в пределах 270—470° установлено, что все технологич. показатели по окис- лению и переработке этого парафина в жирные к-ты

практи-  
ных пр-  
го пар-  
близко  
на. Т-  
фина п-  
неомыл-  
дрогоби-  
фракци-  
к-тах и  
указан-  
дрогоби-  
уфимск-  
и ГОС-  
ных к-  
тей с  
содерж-  
ца кил-  
работк-  
5Н363  
ленной  
Федос-  
М. М.  
46—48  
получ-  
дена  
новле-  
мых и  
Гидро-  
окисл-  
50—55  
имеет  
чение  
цене  
может  
шой  
ляют  
тра-  
5Н363  
их п-  
корот-  
Е. М.  
1959,  
услов-  
котор-  
спир-  
лени  
карби-  
сы в  
фран-  
т-ре  
ограв-  
тов  
ляют  
вичи-  
осуп-  
емел-  
кол-  
пут-  
лени  
ден-  
цим  
сод-  
то-  
мо-  
цес-  
к-т,  
5Н363  
мы-  
di  
fin  
és  
s. a

практически не отличаются от показателей, полученных при работе на смеси дробовыского и грозненского парафина. Качество оксидата из этого парафина близко к качеству оксидата из дробовыского парафина. Технич. жирные к-ты, полученные из этого парафина по кислотному, эфирному числам и содержанию неомыляемых не уступают технич. жирным к-там из дробовыского парафина. Содержание мыловаренных фракций к-т с 10—20 атомами С в технич. жирных к-тах из уфимского парафина близко к содержанию указанных фракций к-т в технич. жирных к-тах из дробовыского парафина. Товарные фракции к-т из уфимского парафина удовлетворяют требованиям ВТУ и ГОСТ на соответствующие фракции синтетич. жирных к-т. Указано, что очищ. парафин из сернистых нефтей с цветом 70 мм по второму стеклу, т. пл. 52—54°, содержанием масла до 2%, серы до 0,05% и т-рой конца кипения 470°, является пригодным сырьем для выработки синтетич. жирных кислот.

**5Н364.** Окисление парафинов на опытно-промышленной установке. Оречкин Д. Б., Попова Н. В., Федоров А. П., Шепотко О. Ф., Шмуйлович М. М. «Химия и технол. топлив и масел», 1960, № 7, 46—48.—Исследовано окисление изопарафинов (ИП), получаемых в процессе гидрогенизации нефти (приведена характеристика ИП). Анализом оксидата установлено, что соотношение растворимых и нерастворимых в воде к-т в процессе окисления не изменяется. Гидроксильное число оксидата возрастает до глубины окисления, соответствующей кислотному числу (КЧ) 50—55, после чего не изменяется. Карбонильное число имеет максимум при глубине окисления, соответствующей КЧ 70—80, и затем начинает снижаться. В заключение делается вывод, что оксидат лучшего качества может быть получен при более низких т-рах и небольшой глубине окисления. Окисленные ИП при 15° являются жидкостями, причем с глубиной окисления т-ра их застывания не изменяется.

**5Н365.** Новое в получении первичных спиртов и их производных прямым окислением *n*-парафинов с короткой цепью. Цысковский В. К., Небылова Е. М., Назарова С. С. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1959, № 12, 16—20.—Для определения оптимальных условий окисления *n*-парафинов с короткой цепью, при которых получаются приемлемые выходы первичных спиртов с 10—16 атомами С, авторами проведено окисление *n*-парафинов фракции 240—350°, полученных при карбамидной очистке дизельного топлива. Подтвердился вывод, что наибольший выход первичных спиртов фракции с 10—16 атомами С получается при низкой т-ре и небольшой продолжительности окисления. Для ограничения скорости окисления образующихся спиртов в к-ты была снижена конц-ция кислорода в окисляющем газе, что привело к увеличению выхода первичных спиртов на израсходованное сырье, позволило осуществить циркуляцию оксидата с технически приемлемыми расходами и привело к общему снижению кол-ва экстрагента (до 13—15% на оксидат). Найдены пути использования первичных спиртов без их выделения из сложной смеси, для чего применено избирательное сульфирование указанной смеси с последующим выделением натрийалкилсульфатов, практически содержащих очень небольшое кол-во вторичных спиртов, что обеспечивает высокое качество получаемого моющего в-ва. Приведена и описана схема нового процесса одновременного получения синтетич. жирных к-т, спиртов и натрийалкилсульфатов на их основе.

**5Н366.** Производство алифатических спиртов прямым окислением парафиновых углеводородов. Perédi Tózséfi, Veress Lajos. Zsíralkoholgyártás parafin szénhidrogének hővetlen oxidációjával. «Növényolaj és háztartási vegyipari kutatóint. közl.», 1959, Budapest, s. a., 25—35 (венг.; рез. нем., русск.).—Проведено окис-

ление смеси алканов (мепазина), полученных по синтезу Фишера—Троша, в условиях, разработанных А. Н. Башкировым и сотр. до получения продукта с гидроксильным числом 60—80, что соответствует 30—40%-ному превращению. После окисления непрореагировавшие углеводороды отгонялись, остаток омылялся  $\text{H}_2\text{BO}_3$  и водой при 95°, сложные эфиры омылялись при 110° и разгонялись. Приведены характеристики спиртов (выход 20—21,7% на сырье; 80—85% всех спиртов вторичные) и сравнительные данные по окислению широкой фракции воздухом и без катализатора, и в зависимости от продолжительности окисления. В этом случае, содержание перекисей проходит в начале окисления через максимум, однако кол-во образовавшихся спиртов значительно меньше.

**5Н367.** Энциклопедия восков. Отбор проб, предварительная обработка и определение общих физических свойств. Ivanovszky L. Wachs-Enzyklopädie. Musterziehen, Vorarbeiten und allgemeine physikalische Messungen. «Seifen—Öle—Fette—Wachse», 1960, 86, № 9, 279—281 (нем.).—Отбор проб и предварительная обработка различных торговых форм восков: порошков, чешуек, литого воска, кусков и т. д.).

**5Н368.** Фотоснимки озокеритов. Thiel A. Ozokerite im Bild. «Seifen—Öle—Fette—Wachse», 1960, 86, № 11, 349—353 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Отмечается, что озокерит в восковых пастах по уходу за кожей и обувью обуславливает структуру, эластичность и предупреждает растрескивание и высыхание. Этим свойством обладают некоторые виды озокерита и некристаллич. парафинов (НКП), отличающиеся способностью связывать значительные кол-ва р-рителя в пастах (перечислено 7 видов озокерита). Описаны результаты испытаний паст с НКП и кристаллич. парафином (КП). Установлено, что пасты с НКП (I) после 24 час. остаются без изменения, пасты же с КП (II) становятся стекловидными, на поверхности и по краям банок обнаруживают признаки выветривания (даже фотоснимки). Через 21 день паста I осталась без изменений, паста II усохла и образовала усадку. Кол-во испарившегося р-рителя из пасты I 11%, а из пасты II 51%. Добавка в пасту I озокерита незначительно (~2%) снизила потери р-рителя, добавка в пасту II снизила их с 51 до 8%. Следовательно, при применении КП необходимо применять озокерит с наибольшей связывающей р-ритель способностью.

**5Н369.** Механизация и автоматизация отдельных операций мыловаренного производства. Ремчукова М. Н., Зайна И. Г. «Маслоб.-жир. пром-сть», 1960, № 8, 32—33.—Описано улучшение мылорезальной машины Севастьянника, заключающееся в добавлении подтепника для мыльных плит и в автоматизации всей машины по схеме программного управления.

**5Н370.** Влияние полиморфных превращений технических мыл на термическое расширение их. Stoesser K. v. Der Einfluss der Phasenumwandlung technischer Seifen auf ihr thermisches Ausdehnungsverhalten. «Seifen—Öle—Fette—Wachse», 1959, 85, № 22, 658—659 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Результаты dilatометрич. измерений туалетных мыл: обыкновенного пилированного и изготовленного по способу Маджони. Построены кривые линейного расширения этих мыл в свежем и темперированном (в течение 14 час. при 70°) состояниях. Мыло, изготовленное по указанному способу, исследовалось после 30-дневного хранения. Линейное расширение в каждом случае измерялось в направлении действия пресса и в направлении к нему перпендикулярном (всего построено 10 кривых). Дано объяснение характерных особенностей этих кривых, являющихся следствием превращения  $\beta$ - в  $\alpha$ -форму и выравнивания напряжений растяжения в мыле и



направлении, перпендикулярном действию пресса в результате его хранения и термического расширения. Определены коэф. линейного расширения  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз в обоих направлениях ( $5,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $13,4 \cdot 10^{-5}$  и  $11,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $31,7 \cdot 10^{-5}$  соответственно). Дилатометрич. кривые объемного расширения обнаруживают ясно выраженный изгиб между  $73$  и  $80^\circ$ , что соответствует превращению  $\beta$ - в  $\omega$ -фазу. Об. коэф. расширения, не зависящий в этом случае от направления действия пресса, для  $\omega$ -фазы также несколько выше по сравнению с  $\beta$ -фазой. Начало см. РЖХим, 1960, № 12, 49599.

5Н371. Способы увеличения производства поверхностно-активных веществ из сланцевой смолы. Лацин В. Н., Назарова С. С. «Тр. Всес. п.-т. ин-та переработки и использования топлива», 1959, вып. 8, 176—188.—Исследована возможность увеличения выхода продуктов сульфирования сланцевой смолы, используемых в нефтяной промышленности в качестве составных частей глинистых р-ров при бурении для извлечения нефти из песчаных пород и в качестве деэмульгаторов. Изучено влияние содержания свободного  $\text{SO}_2$  в oleуме, т-ра и продолжительность сульфирования, отношение сульфированного агента к смоле и условия отделения избыточной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и установлено, что сульфирование фракции смолы, выкипающей до  $350^\circ$ , следует производить 20—25%-ным oleумом в кол-ве 150% от веса фракции при т-ре  $40$ — $60^\circ$  в течение 1—2 час. Отделение отработанной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несulfированных продуктов следует производить путем разбавления сульфомассы водой в кол-ве  $\leq 100\%$  от веса фракции с последующим отстаиванием до разделения слоев. Предлагаемые условия обеспечивают повышение производительности и уменьшение расхода oleума в два раза.

5Н372. Исследования в области антибактериальных поверхностно-активных веществ. I. Антибактериальные смягчители тканей. Linfield W. M., Sherrill J. C., Casely R. E., Noel D. R., Davis G. A. Studies on the development of antibacterial fabric softeners. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 5, 248—251 (англ.).—Проведено исследование антибактериальной способности фенилмеркурпропионата (I), применяемого совместно со смягчителями тканей, в частности катиоактивного диалкилдиметиламмонийхлорида, у которого алкильная цепь являлась радикалом жирных к-т гидрогенизированного жира. Смешивали водн. р-р катиоактивного смягчителя со спирто-водн. р-ром I. Обработка тканей производилась в стиральных машинах при расходе 1 г катиоактивного смягчителя на 1 кг грязного белья при последнем полоскании в течение 5 мин. при т-ре  $20^\circ$ . Присутствие катиоактивного четвертичного аммониевого соединения усиливает бактериальную активность I.

5Н373. Исследования в области развития антибактериальных поверхностно-активных веществ. II. Характеристика бактерицидных и дезодорирующих мыл. Linfield W. M., Casely R. E., Noel D. R. Studies in the development of antibacterial surfactants. II. Performance of germicidal and deodorant soaps. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1960, 37, № 5, 251—254 (англ.).—Найдено, что некоторые пары химически различных антибактериальных в-в обладают заметным синергетич. эффектом. Целью данной работы было изучать синергизм смесей: 1) 3,4,4'-трихлоркарбанилида (I) и гексахлорофена; 2) I и 2,2'-тио-бис-4,6-дихлорофенола (битионола), а также изучать влияние поверхностно-активных в-в на эффективность антибактериальных препаратов. Антибактериальные в-ва вводились в мыло в кол-ве 1%. Опытами установлено, что оптимальный синергизм у указанных выше смесей проявляется при смещении компонентов 1:1. Неионотенные соединения, присутствующие в небольших кол-вах, повышают антибактериальную активность I in vitro. При вы-

соком содержании неионотенных соединений антибактериальные в-ва нейтрализуются и теряют свою активность.

5Н374. Новые моющие средства и промывка шерсти. 12. Кавахара Эйити «Босёкукай, Boshokukai, Text. Rev.», 1959, 50, № 8, 518—521 (японск.).—Часть 11 см. РЖХим, 1960, № 14, 58998.

5Н375. Загрязнение и чистка текстильных материалов. I. Schwerdtner Herbert. Anschmutzung und Reinigung von Textilien. I. «Chemisch-reiniger und Färber», 1960, 13, № 4, 135—141 (нем.).—Дана классификация загрязнений: растворимые; нерастворимые, но способные к набуханию; способные эмульгироваться; нерастворимые, но неспособные к набуханию в водн. средах. Набухающие и растворимые в воде загрязнения р-рителями не удаляются, поэтому к р-рителям добавляют в-ва, повышающие эффективность р-рителей, и воду. Междофазное поверхностное натяжение в системе р-ритель—вода значительно меньше, чем у р-рителя на границе его с воздухом, что и является одной из причин повышенной чистящей способности р-рителей в присутствии воды. См. РЖХим, 1960, № 13, 54558.

5Н376. Влияние некоторых синтетических моющих средств на изменение свойств хлопчатобумажных тканей. Месяченко В. Т., Архангельский Н. А. «Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва», 1959, вып. 16, 29—35.—Проведено изучение моющего действия синтетич. моющих средств: сульфанола, сульфоната-93 и смеси мыла с ОП-7, а также влияния их на изменение свойств хлопчатобумажных тканей в сопоставлении с содово-мыльными р-рами. Испытания производились на отбеленной бязи артикула 47, замасленной соляровым маслом (привес 25%). Моющий эффект определялся по кол-ву оставшегося на ткани масла (экстракция в аппарате Сокелета петр. эфиром) и по потерям веса ткани после стирки. Содово-мыльный р-р содержал 5 г/л соды и 5 г/л мыла. Конц-ция сульфанола (считая на активное в-во) 5 г/л и сульфоната-93 4 г/л. Модуль ванны 1:10. Режим стирки с сульфаноном: полоскание в теплой воде 3—5 мин., стирка при  $50$ — $60^\circ$ —1 час, два раза стирка на «кипу» 20—30 мин.; полоскание 2—3 раза в теплой и холодной воде, сушка на воздухе и утюжка. Режим стирки с сульфоната-93: полоскание в теплой воде 3—5 мин., стирка при  $60$ — $70^\circ$ —1 час, полоскание 2—3 раза в теплой и горячей воде, сушка на воздухе и утюжка. В результате двукратной стирки на «кипу» содово-мыльным р-ром на ткани осталось 0,6—0,7% минер. масла, а при стирке сульфаноном и сульфоната-93 0,2—0,3%. После 1, 5, 10 и 20 стирок определялись следующие показатели: прочность и удлинение при разрыве, толщина, плотность, усадка при стирке, вязкость 0,5%-ных медноаммиачных р-ров целлюлозы. Измерение прочности на разрыв и изменение вязкости медноаммиачных р-ров бязи показывают, что наибольшее разрушение ткани происходит после стирки в содово-мыльном р-ре и наименьшее при стирке в р-рах сульфанола и сульфоната-93.

5Н377. Изменение свойств текстильных материалов при многократных стирках в домашних стиральных машинах различных типов. Яковлев А. И. «Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва», 1959, вып. 16, 66—79.—Испытанию были подвергнуты домашние стиральные машины: ЭАЯ-3, СМ-1,5 и вибрационный прибор ВСП с частотой 100 колебаний в сек. и амплитудой колебаний 0,5 мм. Из текстильных материалов для опытов были применены хлопчатобумажные бельевые ткани—бязь отбельная артикул 50 и мадаполам артикул 101; платевые ткани—штапельное полотно артикул 4212, бельевой трикотаж, трикотажное полотно хлопчатобумажное артикул 9 и трикотажное полотно вискозное артикул 114, а также производственная одежда (халаты). В качестве моющих в-в применя-

антибак-  
ую актив-  
Неволин  
ка шер-  
shokukai,  
Часть II

х мате-  
mutzung  
iger und  
класси-  
формные,  
ировать-  
анию в  
воде зак-  
р-рите-  
ивность  
е натя-  
меньше,  
то и яв-  
лей спо-  
РЖХим,  
Петржиж  
моющих  
ных тка-  
й Н. А.  
вып. 16,  
ия син-  
ата-93 и  
менение  
ления с  
ились на  
иларовым  
делается  
акция в  
ям веса  
оержал  
а (сча-  
г/л. Мо-  
м: поло-  
-60° —  
полоска-  
шка на  
атом-93;  
ри 60—  
горячей  
ате дву-  
ром на  
стирках  
де 1, 5,  
азатели:  
а, плот-  
медно-  
ости на  
х р-ров  
е ткани  
е и нан-  
льфона-  
Неволин  
атерна-  
стираль-  
И. «Сб.  
16, 66—  
е сти-  
ый при-  
милиту-  
лов для  
ельные  
дам ар-  
полотно  
полот-  
полотно-  
венная  
применя-

лись: для хлопчатобумажных тканей и трикотажного полотна 60%-ное хозяйственное мыло и кальцинированная сода, для штапельного полотна и вискозного трикотажного полотна 72%-ное хозяйственное мыло. Применялись также синтетич. моющие средства — чешуйчатый сульфонат и стиральный порошок «Новость». Установлены следующие оптимальные режимы стирки. Для хлопчатобумажных изделий: а) конция 60%-ного мыла 2 г/л и соды 0,1% для машины типа ЭАЯ-3 и ВСП, 2,5 г/л мыла и 0,1% соды для СМ-1,5; б) т-ра моющей ванны 80°; время стирки для ЭАЯ и ВСП 25—30 мин. и для СМ-1,5 4 мин. Для изделий из натурального и искусств. шелка: а) конция 72%-ного мыла 2 г/л; б) т-ра ванны 35—40°; в) продолжительность стирки для ЭАЯ и ВСП 20 мин., СМ-1,5 2 мин. Потеря прочности после стирок с помощью ВСП на 5—9% меньше, а белизна на 1—2% выше, усадка меньше на 2—4% и зольность ниже на 10% по сравнению с другими машинами. Вибрационные приборы при стирке почти не оказывают на изделие механич. воздействия. При стирках вискозного трикотажа в машинах с активатором иногда наблюдаются разрывы материала. Рекомендуется вещи и изделия из искусств. шелка стирать в марлевых мешочках.

**5N378.** Композиции для мытья посуды. Исследования свойств средств для мытья посуды. Liss Raymond L., Kasten Nelson H. Dishwashing compounds. Examination of the desired functional properties of dishwashing products. «Amer. Perfumer and Atom.», 1959, 1-st Docum. Ed., 27—28 (англ.).—Для ручного мытья посуды применяются моющие средства с высокой пенообразовательной способностью (ПС), а для мытья посуды в моечных машинах, наоборот, требуются моющие средства с низкой ПС, так как пена мешает нормальной работе машины. Для ручного мытья посуды рекомендуются следующие рецептуры: 1) алкиларилсульфонат 20—25%, пиро- или триполифосфат натрия 3—5%, вода 1—5%, остальное сульфат натрия; 2) синтетич. моющее средство с высокой ПС 20—40%, триполифосфат натрия 35—40%, жидкий силикат натрия 10—25%, карбоксиметилцеллюлоза 0,5—1%, вода 3—10%, остальное сульфат натрия. Жидкое моющее средство: синтетич. моющее средство с высокой ПС 25—35%, спирт 0,15%, остальное вода. Во все такие продукты в целях повышения устойчивости пены вводят алкилоламы. Для машинного мытья посуды рекомендуется состав: поверхностноактивное в-во с низкой ПС 0—3%, триполифосфат натрия 40—55%, силикат натрия 15—35%, остальное сульфат и карбонат натрия.

**5N379.** Самоэмульгирующиеся масла. Gilbert E. D. Self-emulsifiable oils. «Soap, Perfum. and Cosmet.», 1960, 33, № 7, 701—705 (англ.).—Отмечается, что в последние годы возрастает применение самоэмульгирующихся масел (М), что объясняется невязкостью транспортировки и хранения эмульсий с большим содержанием воды. В связи с этим обсуждаются проблемы получения М, которые должны легко и самопроизвольно диспергироваться в воде с образованием тонкодисперсной устойчивой эмульсии. При получении М большую роль играет солиubilизация. Рассмотрены факторы, влияющие на устойчивость солиubilизированных систем или эмульсий. Приводятся данные по устойчивости эмульсий масел с различными поверхностноактивными в-вами и солиubilизаторами и их физ. свойства.

**5N380.** Улучшение технологии производства этилксантогената калия. Михайлов Иван. Подобрание технологии за производство на калиевый этилксантогенат. «Рационализация (Болг.)», 1959, 9, № 10, 14—16 (болг.).—Для произ-ва 1000 кг этилксантогената К (I) расходуют 520 кг КОН, 450 кг спирта (II) и 500—600 кг CS<sub>2</sub>; выход I при этом составляет 64—65%. Показано, что для получения такого же кол-ва I мож-

но применять 320—360 кг КОН, 500—520 кг II и 420—450 кг CS<sub>2</sub>, таким образом выход I повышается до 80%. Для ускорения растворения КОН в II последний прибавляют по частям. Установлено, что прибавление 1% воды к II также ускоряет растворение КОН. Для уменьшения кол-ва выделяющегося при р-ции тепла CS<sub>2</sub> вводят тонкой непрерывной струей. При быстром охлаждении реакционная масса сильно загустевает и для ее разжижения прибавляли 20—40 кг II. Показано, что вместо II можно вводить в смесь 50—60 кг маточного р-ра остающегося после отделения I. В 300 кг маточного р-ра при перемешивании растворяют 60—80 кг измельченного КОН, прибавляют 30—40 кг II и вводят 70—80 кг CS<sub>2</sub> (2 часа). Массу размешивают еще 2 часа и после охлаждения до 40—50° отделяют I известными способами. Получаемый по указанному методу I содержит 84—86% основного в-ва и 14—12% воды, себестоимость продукта 1,80—2,20 лева/кг. I находит широкое применение в качестве флотореагента.

М. Каплун

**5N381.** Метод экстракции жиродержащих материалов и аналогичных продуктов.—Procédé d'extraction des matières oléagineuses et produits conformes à ceux obtenus. [Georges Wolff, Jean-Pierre Wolff, Mme Decelle, née Anne-Marie-Berthe-Léone-Eugène Wolff]. Франц. пат. 1186824, 2.09.59.—Предложена ступенчатая экстракция жиродержащих материалов: вначале при т-ре ниже т-ры окружающей среды при получении масла, предназначенного для пищевых целей без рафинации, потом обычным способом для извлечения остатков масла. Напр., экстракция измельченного арахиса бензином при —8, +2 и при т-ре кипения бензина соответственно дает: выход масла 34,0; 9,2; 5,2%; кислотное число 0,48; 0,65; 1,34; ИЧ 94,9; 92,1; 91,4; т-ру помутнения 3, 6, 15°; т-ру замерзания —4, 0 и +6°; содержание неомыляемых 0,60; 0,95; 1,28. В. Белобородов

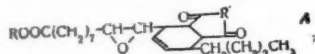
**5N382.** Способ и установка для рафинации масел и жиров. Milbers Arthur. Verfahren und Vorrichtung zum Rafinieren Von Ölen und Fetten. [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 1044325, 6.05.59.—Запатентован непрерывный способ щел. рафинации масел и жиров под вакуумом, отличающийся наличием нескольких ступеней и последующим высаливанием Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сушкой в вакууме и отделением возникающих мыльных хлопьев. Пример. В нейтрализатор, состоящий из трех ступеней, каждая из которых имеет мешалку, подается через дозатор 312,7 кг сырого льняного масла с содержанием 1,4% свободных жирных к-т и 4,1 кг 25%-ного содового р-ра. В нейтрализаторе поддерживается вакуум 100 мм рт. ст. и т-ра ~50°. Затем масло подается в сушильный аппарат по конструкции, аналогичной нейтрализатору, где смесь масла с мылом высушивается при интенсивном перемешивании и вакууме 5 мм рт. ст. Из сушильного аппарата смесь нагнетается насосом в трехступенчатый с тремя мешалками приготавительный аппарат, в который из бака дозирующим насосом подается 1,4 л в час 25%-ного р-ра Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Т-ру во всех ступенях аппарата держат 60°. Затем обрабатываемая смесь по удлиненной приточной трубе вводится в среднюю часть отстойника, представляющего собой цилиндрич. сосуд с конич. нижней частью. Верхняя и конич. части сосуда имеют греющие рубашки. Отстойник имеет вытесняющее конусообразное тело, термометр, контролирующий т-ру масла, и смотровое стекло, дающее возможность наблюдать процесс отстаивания. Мыльные хлопья оседают в конич. части отстойника и при помощи мешалки подводятся к обогреваемым внутренним стенкам вытесняющего конуса, что способствует расплавлению мыла. Обедненное маслом мыло (соапсток) выходит в виде высоковязкой пастообразной массы из нижней части отстойника, а масло вытекает из верхней части отстойника и затем промывается в колонне

~20% воды. Промытое масло содержит 0,03% свободных жирных к-т и полностью свободно от мыл. Масло, полученное из мыла, имеет степень расщепления 73,4%. Выход масла составляет 306,4 кг, потери при рафинации 63 кг, т. е. 2,02%. Пропускная способность установки 70 л масла в час. Приведены схемы установок.

**5Н383. Экстрагирование оризанола из масла стеблей и побегов риса.** Цуття Титаро, Канэко Йосихира [Korô гядзюцуин тэ]. Японск. пат. 5198, 19.07.57.—Масло стеблей риса с кислотным числом 86 дистиллируют в вакууме, и фракцию, полученную при давл. 5 мм рт. ст. и 200°, удаляют. Остаток (100 ч.) экстрагируют дважды 200 ч. смеси ацетона и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1), содержащей небольшое кол-во КОН. Р-ритель и растворимую часть концентрируют и получают 20 ч. масла, экстракцией которого  $\text{CH}_3\text{OH}$  получают 6% масла, содержащего 27% оризанола. Ю. Жмакин

**5Н384. Третично-бутилзамещенные п-фенилфенолы.** Preston Robert William Gunn. Tertiary-butyl substituted para-phenylphenols. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 833022, 21.04.60.—Антиокислители для жиров, масел и мыла — 2-трет-бутил-п-фенилфенол (I), 2,4-ди-трет-бутил-п-фенилфенол (II) и 2,6,4-три-трет-бутил-п-фенилфенол (III) получают взаимодействием п-фенилфенола (IV) в р-ре 3,5-диметилфенола (V) (или др. дизамещ. фенола, который не алкилируется в данных условиях) с газом, содержащим изобутен (VI) в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или другого алкилирующего катализатора) при 150°. Пропускают при перемешивании VI через р-р IV в 750 г V и 17 г 20%-ного олеума до привеса 130 г, затем добавляют 500 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и промывают р-р 10%-ным водн. р-ром каустика и водой. После удаления  $\text{C}_6\text{H}_6$  перегонкой выделяют I, выход 53%, т. кип. 189—190°/6 мм, т. пл. 40—42°, строение I подтверждено ИК-спектром и дебутилизацией. Из щел. р-ра почти полностью регенерируется V. При добавлении VI до привеса 237 г получают I, выход 40%, т. кип. 189—197°/5 мм и II, т. кип. 221—226°/5 мм, т. пл. 120—122° (из петр. эфира с т. кип. 60—80°), выход 25%. К 113 г I, нагретого до 120°, добавляют 5,7 г 20%-ного олеума и при перемешивании в 120° пропускают VI до поглощения 120 г. Добавляют 200 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  и промывают р-р 200 мл 5%-ного р-ра каустика, затем водой. После отгонки воды и  $\text{C}_6\text{H}_6$  получают 81 г II и 65 г III, т. пл. 134° (из петр. эфира с т. кип. 60—80°). Г. Молдованская

**5Н385. Маленированные элестеариновые кислоты.** Mack Charles H., Bickford William G. Maleinated eleostearic acids. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2865931, 23.12.58.—Триалкилоксидированные элестеарины общей ф-лы (A), где R—H или алкил, а R'—O или (OR)<sub>2</sub>, применяются в качестве пластификаторов для виниловых смол. Для их получения нагревают смесь эфиров к-т тунгового масла с избытком диалкилмалеата, отделиют образующийся эфир триалкилоксидированной к-ты и добавляют его к р-ру



надкислоты, взятой в избытке, в инертном р-рителе. По окончании р-ции выделяют эпоксициклованный эфир из реакционной массы. Нагревают при 80° эквимолекулярные кол-ва α-элестеариновой к-ты, полученной омылением тунгового масла, и малеинового ангидрида в атмосфере  $\text{CO}_2$  до исчезновения желтого окрашивания и выделяют ангидрид α-элестеариновой к-ты (I), т. пл. 64° (из 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Аналогично получают ангидрид β-элестеариновой к-ты (II), т. пл. 77° (из 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Выдерживают 41 час при 0° смесь 7,5 г II и 50 мл 0,4 н. р-ра надбензойной к-ты в  $\text{CHCl}_3$  и отделиют белый осадок эпоксициклованного ангидрида II (III),

т. пл. 144° (из абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Из фильтрата после удаления  $\text{CHCl}_3$  выделяют стереоизомер III, т. пл. 118° (из абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Кипятят 20 час. смесь 1 моля I, 6 молей бутанола и 6 г п-толуолсульфокислоты в 1,5 л толуола, промывают реакционную смесь 5%-ным NaOH, отгоняют р-ритель и исходные соединения и получают трибутил-α-элестеарионат. Медленно прибавляют 1 моль I в 1 л лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 200 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , поддерживают 1 час при 80°, разбавляют смесь водой, экстрагируют эфиром, промывают эфирный слой и после удаления р-рителя выделяют диокси-α-элестеарионат.

**5Н386. Перезерифицированные смешанные эфиры глицерина.** Barsky George, Babayan Vigen K. Interesterified mixed glycerol esters. [E. F. Drew & Co., Inc.]. Пат. США 2914546, 24.11.59.—Застывание коксового масла (KM) или других масел (M) типа KM, их хрупкость в застывшем состоянии, быстрый переход в жидкое состояние при небольшом повышении т-ры ограничивают области их применения (в частности, как салатного M и как существенных компонентов различных жировых композиций). В связи с этим запатентован способ модификации M типа KM для получения продукта с относительно широким интервалом пластичности и не обладающего хрупкостью в твердом состоянии. По этому способу производят перезерификацию (II) смешанных эфиров, содержащих продукты р-ции M типа KM с триглицеридами (T) смеси каприловой (I) и каприновой (II) к-т, взятой в соотношении I:II = 65—75:35—25 или 85:15. Кол-во смеси T, взятой для р-ции II, может быть различным, напр. (в вес. ч. на 100 вес. ч. M): 5—100, 35—45, 45—55, при этом конечный продукт имеет соответствующую т-ру застывания (существенно более низкую, нежели исходное M) и интервал пластичности в пределах —15—9,4°. Пример 1. Смесь, состоящую из 200 г KM, 50 г T смеси I и II и 9 г суспензии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в масле в качестве катализатора, нагревали в течение 1,5 час. при 55—57° и перемешивали, пропуская ток  $\text{N}_2$ . По окончании р-ции добавляли 20 г разб. HCl к-ты для разрушения катализатора и нейтр-ции продукта р-ции, который затем промывали водой, дезодорировали паром (~175°, 8—9 мм рт. ст.), обрабатывали активированным углем и фильтровали. Конечный продукт имел т. заст. 15,2° (у исходного KM т. заст. 20,4°) и интервал пластичности —15—14,4° (у исходного KM —16,7°). Пример 2. В реакционный котел вводили 84,6% I и II (в соотношении 85:15) и 15,4% х. ч. глицерина, к которому было добавлено 0,15% катализатора (цинковой пыли). Этерификацию производили при ~220° под вакуумом (сначала при 254—508 мм, а затем при 559—635 мм рт. ст.). Когда кислотное число снизилось (до < 10), свободные жирные к-ты (СЖК) по возможности отгоняли и полученные T с содержанием СЖК 0,2% отбеливали и фильтровали. Для последующей р-ции II смесь из KM с т. пл. 24,4°, такого же по весу кол-ва приготовленных по предыдущему T нагревали при 110° под вакуумом, а затем охлаждали до 55° и добавляли 0,3%  $\text{CH}_3\text{ONa}$  и перемешивали, поддерживая т-ру в 55—60° в течение 1,5 час. Затем реакционную массу нейтрализовали конц. фосфорной к-той. Полученный продукт рафинировали, промывали р-ром NaOH, затем водой, дезодорировали, отбеливали и фильтровали. Конечный продукт содержал 0,04% СЖК, имел т. заст. —2,0°,  $d_{40}^{20}$  0,917,  $n_D^{20}$  1,4352, число омыления 300, йодное число 5,6, ацетиловое число 5,0.

**5Н387. Аппарат для тепловой обработки жидких смесей, в частности для дезодорации пищевых жиров.** Procédé et installation pour exécuter des distillations et des rectifications de mélanges fluides en général et en particulier pour la désodorisation en continu de matières grasses alimentaires [Renato Raffaeta]. Франц. пат. 1158481, 16.06.58.—Приведено подробное описание про-

цесса  
прида  
5Н38  
а б с  
воску  
нат  
для ра  
Затем  
ления  
паром.  
5Н38  
жащие  
Jeggu  
Holcom  
2.12.58.  
бийей  
р-рите  
жащей  
частич  
где Р  
спирта  
ной г  
хлорм  
4-дика  
OR'  
Для п  
тверд  
амин  
нии д  
воска  
жидко  
та (I)  
сию з  
получ  
наусб  
краси  
5Н3  
дающ  
Rose  
ger  
зур Н  
Hartw  
Lucius  
сложн  
свойс  
или в  
R(X)  
более  
ток, 2  
(когда  
в кач  
метил  
полиэ  
70) м  
к-т в  
органи  
мыла  
стую  
гидро  
ют д  
сутст  
распл  
для а  
испол  
(Na,  
(KM)  
к-той  
(II)  
меш  
пор,  
Полу  
вия  
0,7 з  
при



после уда-  
л. 118° (на  
1, 6 молей  
5 л толуол-  
NaOH, от-  
получают  
иот 1 моль  
поддержив-  
экстраги-  
после уда-  
лишат.  
днованские  
ные эфи-  
n Vigen  
F. Drew &  
вание ко-  
типа КМ,  
рый пере-  
овышения  
(в частно-  
мпонентов  
с этим за-  
М для по-  
интерва-  
костью в  
одат пере-  
держания  
и (Т) сме-  
ейтой в со-  
5. Кол-во  
различных  
45, 45—53  
ствующую  
о, нежели  
пределах  
из 200 г  
Na в кс-  
в течение  
уская ток  
HCl к-ты  
продукта  
доригова-  
ывали ак-  
ный про-  
аст. 20,4%  
исходного  
сел ввод-  
5,4% к. ч.  
катализа-  
изводили  
—508 мм,  
ное число  
ы (СЖК)  
содержа-  
для после-  
акого же  
ущему Т  
хлаждали  
вали, под-  
тем реак-  
осфорной  
омывали  
гбелвали  
ал 0,04%  
52, число  
число 5,0.  
Г. Фрид  
жидких  
жиров—  
lations et  
ral et en  
matières  
анц. пат.  
ние про-

цесса и аппаратуры, применяемых для отгонки в-в, придающих продукту неприятный запах. З. Хаимский 5Н388. Дезодорация японского воска. Вати Та-кабеси. Японск. пат. 1121, 16.2.57.—К расплавленному воску добавляют 0,01—0,1% соли меди (ацетат, карбонат или формат) и оставляют на 3—9 час. при 80° для разрушения присутствующих органич. перекисей. Затем промывают воск разб. щавелевой к-той для удаления остатка солей меди и дезодорируют обработкой паром. Н. Любошиц

5Н389. Воскообразные полирующие составы, содержащие смолы. Bryant Louis D., Hunsucker Jerry H. Resin-fortified wax polish compositions. [J. I. Holcomb Manufacturing Co., Inc.]. Пат. США 2862900, 2.12.58.—Полирующие составы для пола, обуви, автомобилей и т. д. состоят из р-рителя (вода и органич. р-ритель для воска) и пленкообразующей части, содержащей 10—90% воска, 2—5% эмульгатора и 0,25—5% частичного полимера эфира общей ф-лы  $\text{ROCOR}'\text{COOR}'$ , где RO—остаток монокарбоциклич. одноатомного спирта с 5—6 атомов С в ядре, R' вместе с карбонильной группой—остаток малеиновой, итаконовой, дихлормалеиновой, тетрагидрофталевой, цис-циклогексен-4-дикарбоновой-1,2, яблочной или глутаровой к-т и OR'—остаток алифатического спирта с 3—5 атомами С. Для получения воска для пола с хорошим блеском и твердостью смешивают 7,2 г олеиновой к-ты и 4,54 г аммоногидропропанола с 250 г воды и при перемешивании добавляют 37,75 г расплавленного карнауэбского воска, 15 г окисленного микрокристаллич. воска, 7,25 г жидкого частичного полимера циклогексилаллилмалеата (I) ( $n^{25D}$  1,492) и 250 г воды; образующуюся эмульсию заливают в сосуды для хранения. Пасту для обуви получают смешиванием (в %) 25 парафина, 24 карнауэбского воска, 1 I, 25 скипидара, 24,5 бензола и 0,5 красителя. Г. Молдованская

5Н390. Способ получения сложных эфиров, обладающих свойствами твердых восков. Kaupp Josef, Rosenberg Guido von, Koenig Günter, Träger Heinrich, Thalhofer Albert. Verfahren zur Herstellung von Estern mit den Eigenschaften von Hartwachsen. Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning. Пат. ФРГ 1050754, 6.08.59.—Твердые сложные эфиры с очень хорошими глянцевающими свойствами получают этерификацией насыщ. жирных или восковых к-т с  $> 18$  атомами С полиолами ф-лы  $\text{R(X)(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}_m\text{)}_z$  (I), где R—2-валентный (или более) ароматич. или гидрированный ароматич. остаток, X—O или N,  $n=1-8$ ,  $m=1$  (когда X—O) или 1, 2 (когда X—N),  $Z > 1$ . Для р-ции пригодны смеси I и в качестве добавок к ним—различные гликоли и диметилсодержащие ароматич. соединения [кол-во I в смеси полновосков должно составлять  $> 20$  (лучше 30—70) мол. %]. На 1 экв к-ты берут 1,5—0,7 экв I, избыток к-т в продукте этерификации связывают минер. или органич. основаниями или их смесями. Образовавшиеся мыла можно не удалять из смеси, так как они зачастую улучшают свойства продуктов р-ции. Избыток гидроксильного соединения в продуктах р-ции связывают диизоцианатами. Этерификация протекает в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $n$ -толуолсульфокислоты в расплаве или р-ре, в последнем случае р-рителя служат для азотропной отгонки образующейся воды. Полезно использование атмосферы, защищающей от окисления ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Смесь 412 вес. ч. к-т монтажного воска (КМВ), полученных при отбеливании воска хромовой к-той, 96,5 вес. ч. бис- $\beta$ -оксипропилового эфира резорцина (II) и 0,6 вес. ч. 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выдерживают с перемешиванием и в атмосфере  $\text{N}_2$  при 120—140° до тех пор, пока кислотное число смеси не упадет до 20—21. Получают светлокориновый воск с т-рой каплепадения по Уббеллоде 81—81,5°. Продукт р-ции 1 экв КМВ с 0,7 экв II при взаимодействии с 3,24%-ным  $\text{Ca(OH)}_2$  при 130° образует твердый воск с т. капл. 104,5—105,5°.

Даны примеры этерификации КМВ другими I (указаны I и т. капл. в °С продуктов): бис- $\beta$ -оксипропиловый эфир пирокатехина, 88—89; бис- $\beta$ -оксипропиловый эфир 2,2-(4,4'-диоксидифенил)-пропана, 79—80; бис-дигликолевый эфир из 4,4'-диаминодициклогексилметана,

76,5—77,0; продукт р-ции бензида с  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 84,0—85,5;  $\text{N,N,O}$ -три-( $\beta$ -оксипропил)- $n$ -аминофенол, 76,0—76,5; метилен-бис-( $\beta$ -оксипропилнафталиновый)-эфир, 89—90; оксипропилованная смесь нонил- и динонилрезорцинов, —; оксипропилованный 4,4'-диоксидифенилпропан, 75—76; оксипропилованный метилен-бис-( $n$ -бутилфенол), —; оксипропилованный диизоборнилрезорцин (III), 77—78; продукт оксипропилирования тидрированного III, 76—77; смесь этиленгликоля с III, 78—79; оксипропилованный продукт присоединения 2 молей фенола к  $\alpha$ -терпинену, 77—78. Даны примеры р-ции некоторых из полученных в-в с  $\text{Ca(OH)}_2$  и указаны т-ры каплепадения продуктов р-ции. Даны также примеры этерификации смеси оксипропилованного метилен-бис-( $n$ -октилфенола) и оксипропилованного метилен-бис-(диизоборнилфенола) с продуктами окисления синтетич. парафина воздухом. Получаемые по указанному способу в-ва применяют в составах для обработки полов и кожаных материалов и в качестве добавок к другим воскам. М. Каплун

5Н391. Композиции, содержащие полимеры пергалондированных олефинов и воск. West Fred William. Compositions of polymers of pergalonated olefins and wax. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2862899, 2.12.58.—К низкомолекулярному полимеру трифторхлорэтилена (т. пл. 40°) прибавляют твердую воскоподобную смесь, состоящую из природных восков и окисленного нефтяного микрокристаллич. парафина (ОП). Отношение кол-ва воска и полимера в пределах 1:10—10:1. Пример (в вес. %): 1,5 ОП, 1,5 фенолформальдегидной смолы, 1,0 политрифторхлорэтилена после термич. крекинга (кинематич. вязкость при 54° 4,2 сст, уд. вес при 71° 1,822) и 96 р-рителя Сольвессо 100 (смесь ксиолов, триметилбензолов и других полизамещ. бензолов, т. кип. 150—180°) смешивают на паровой бане при 100° с р-ром воска в 10 ч. р-рителя. Р-р медленно охлаждают до 50° в течение 1 часа при перемешивании, добавляют остальные компоненты и получают жидкий полировальный состав для мебели. Э. Тукачинская

5Н392. Кусковое мыло. McNally Edward H. Soap bar. [Voorhis-Tiebout Co., Inc.]. Пат. США 2893960, 7.07.59.—Запатентовано кусковое мыло прямоугольной формы с глубоким пазом V-формы на одной стороне и двумя параллельными мелкими углублениями на противоположной стороне. Указанные вырезы расположены вдоль куска. Дано описание инструмента для нанесения на кусок указанных вырезов (7 фигур чертежей) и рис. куска мыла. Ф. Неволин

5Н393. Состав жидкого мыла. Golub Lillian Lena, Sylvester Herbert Smith. Liquid soap composition. [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2912385, 10.11.59.—Запатентованы жидкие мыла, содержащие 5—40 вес. % К-мыла высших жирных к-т (содержа к-т кокосового масла и олеиновой к-ты в отношении 3:1) и 0,019—0,1 вес. % 2-меркаптобензотиазола или его солей, ингибирующих коррозию Cu и ее сплавов. Г. Молдованская

5Н394. Производные теннеломочевны. Beaver David J., Stoffel Paul J. Tenyl ureas. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2865929, 23.12.58.—Патентуется получение производных теннеломочевны общей

ф-лы  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{RR}')\text{NHC(X)NHCH}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CS}$ , где R, R' и R''—Cl, Br, H, X—S или O. Соединения тормозят рост *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* и применяются в кол-ве 0,5—5% в качестве антисептика. Добавок в мылах. Смешивают 18,8 вес. ч. 3,4-дихлорфенил-

изоцианата, 11,3 вес. ч. α-тениламина и 86 вес. ч. диэтилового эфира. Р-ция проходит с выделением тепла, после охлаждения осадок фильтруют и промывают 2 × 15 вес. ч. диэтилового эфира. Получают N-(3,4-дихлорфенил)-N-(α-тенил)-мочевину, выход 99%, т. пл. 169,8—170,5°. Аналогично из 3,4-дихлорфенилизотиоцианата получают N-(3,4-дихлорфенил)-N'-(α-тенил)-тиомочевину, из 3,5-дихлорфенилизотиоцианата получают N-(3,5-дихлорфенил)-N'-(α-тенил)-мочевину, из 3,4,5-трихлорфенилизотиоцианата получают N-(3,4,5-трихлорфенил)-N-(α-тенил)-мочевину. О. Колганова

**5Н395.** Способ получения смачивающих веществ. Schimmelschmidt Kurt, Denk Walter. Verfahren zur Herstellung von Netzmitteln. [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 1041045, 26.03.59.—Смачивающие в-ва получают р-цией сложных эфиров винилфосфиновой к-ты и насыщ. или ненасыщ. высших спиртов с 8—10 атомами С в присутствии 0,5—1% выделяющих кислород в процессе р-ции соединений и щел. бисульфитов в водн. среде при 90—110° в течение 2,5—4 час. Как выделяющее кислород соединение можно применять щел. персульфат, перборат, перкарбонат. Полученные смачивающие в-ва обладают большой щелоче- и кислотоустойчивостью. Получение сложного эфира винилфосфиновой к-ты (I) проводят алколизом дихлорида к-ты высшими спиртами в индифферентном р-рителе (метилхлорид, гексан, бензол). 145 г дихлорангидрида I вводится при 15—20° в течение одного часа в смесь 600 мл безводн. бензола и 260 г 2-этилгексанола-1 и перемешивается при т-ре ~20° 4 час. После перегонки под вакуумом получают 168 г бис-(2-этил)-гексилового эфира I, т. кип. 108—112°/0,01—0,03 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4480. Дихлорангидрид I дает с n-октанолом-1 или n-деканолом-1 бис-n-октиловый эфир I, т. кип. 147—150°/0,2 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4462 и бис-n-дециловый эфир I, т. кип. 151—153°/0,01—0,03 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4505. 100 г ди-n-октилового эфира I интенсивно перемешивают с 122,8 г 27%-ного р-ра бисульфита Na, затем добавляют 0,6 г персульфата Na и перемешивают еще 3,5 часа при 100—104°. После обезвоживания в вакууме прозрачного студия получают 133 г 2-(ди-n-октилфосфоно)-этан-1-сульфокислого Na в виде воскоподобного в-ва, 0,01%-ный водн. р-р которого показывает (по сравнению с водой) снижение поверхностного натяжения с 72 до 31 дн/см. Из 64,7 г бис-n-децилового эфира I и 68,4 г 27%-ного бисульфита Na в присутствии 0,6 г персульфата K получают 80 г 2-(бис-n-децилфосфоно)-этан-1-сульфокислого Na, 0,001%-ный р-р которого (по сравнению с водой) показывает снижение поверхностного натяжения с 72 до 31 дн/см. Из 130 г бис-2-этилгексилового эфира I и 142 г 30%-ного р-ра бисульфита Na в присутствии 2 г персульфата K получают 161 г 2-(бис-2-этилгексилфосфоно)-этан-1-сульфоновокислого Na, 0,01%-ный водн. р-р которого показывает (по сравнению с водой) понижение поверхностного натяжения с 72 до 33 дн/см. Н. Фрумкина

**5Н396.** Производные оксикалированных фенольных смол, модифицированных аминами, обработанные алифатическим полиэпоксидом; метод их получения. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Aliphatic polyepoxide treated derivatives of alkylene oxide-amine modified phenolic resins, and method of making same. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2864793; 2864794, 16.12.58.—Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в три стадии: 1) конденсация фенолальдегидных смол с основными полиаминами, не содержащими гидроксильных групп, и формальдегидом (I); в качестве аминов употребляют вторичные амины, свободные от гидроксильных, первично аминных, замещ. имидазольных и тетрагидропиримидиновых групп, т. е. амины типа:  $R'R''NC_2H_4(NHC_2H_4)_xNRR'$  и

$[R'(OC_2H_4)_x]_mNH[R'']_m$ , где R и R' — углеводородные радикалы;  $x = 1-12$ ;  $n = 2-4$ ,  $m + m' = 2$ . Конденсация протекает при 30—35° в течение 17—20 час. и при 150° в течение 2—3 час.; 2) оксикалирование полученного продукта моноэпоксидом — окисью этилена (II) или пропилена в автоклаве при 120—130° в присутствии щел. катализаторов; 3) конденсация модифицированной смолы с полиэпоксидом, являющимся продуктом взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диглицеринового эфира. Р-ция протекает в присутствии щел. катализаторов в р-рителе при 100—160°. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из n-трет-бутилфенола и I, при 30—35° добавляют 176 г сим-диметилэтилдиамина и 200 г 30%-ного р-ра I. Реакционную массу выдерживают при 30—46° 19 час, затем кипятят до исчезновения запаха I, после чего выдерживают при 152° 4 часа, постепенно отгоняя ксилол. К ксилольному р-ру 4328 г конденсата добавляют 400 г каустич. соды и при 125—130° пропускают II из расчета 24,6 моля II на 1 моль конденсата; к 50%-ному р-ру 325 г смолы в ксилоле добавляют 3 г метилата натрия и при 108—127° 18,5 г полиэпоксида. После отгонки некоторого кол-ва ксилола при 127—138° реакционную массу выдерживают при 160° 5 час. Поверхностноактивные в-ва получают также приведенным методом, используя полиамины, содержащие гидроксильные группы (пат. 2864794) типа:  $(R'OH)NRC_2H_4(NHC_2H_4)_xNR'$  (R'OH), где R и R' — углеводородные радикалы;  $x = 1-5$ . В патентах приведен большой табличный материал. М. Школина

**5Н397.** Производные фенолальдегидных смол, модифицированных аминами и оксиями алкиленов, обработанные ароматическим полиэпоксидом, метод их получения. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Aromatic polyepoxide treated derivatives of alkylene oxide-amine modified-phenolic resins, and method of making same. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2864800, 16.12.58; 2854433, 30.09.58.—Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в три стадии: 1) конденсация фенолальдегидных смол с некоторыми циклич. амидинами и формальдегидом (I); в качестве аминов употребляют замещ. имидазольных и тетрагидропиримидиновых:  $RC=N(CH_2)_xNR'$  и  $RC=$

$=N(CH_2)_xNR'$ , где R и R' — водород, арил, алкил, или арилалкильный радикал, конденсация протекает в р-рителе при т-ре 35—150° в течение 24—38 час.; 2) оксикалирование модифицированной смолы моноэпоксидом, в качестве которого используют окись этилена (II) или пропилен в присутствии щел. катализаторов при т-ре 125—135°; 3) оксикалирование полученного продукта полиэпоксидом (в качестве которого употребляют продукт взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диглицеринового эфира) в р-рителе в присутствии щел. катализаторов. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из n-трет-бутилфенола и I, при т-ре 35° добавляют 612 г 2-олеилимидазолина и 162 г 37% р-ра I. Реакционную массу выдерживают при 40—44° в течение 16,5 час. и кипятят до исчезновения запаха I, затем при 148° в течение 3—4 час. отгоняют ксилол и воду. К 6072 г смолы, растворенной в 2400 г ксилола, добавляют 400 г каустич. соды и при т-ре 125° пропускают II из расчета 34,5 моля на 1 моль конденсата. К ксилольному р-ру из 455 г оксикалированной смолы добавляют 4,2 г метилата натрия и при 109—130° 18,5 г полиэпоксида. При 175° смесь кипятят в течение 6 час., отгоняя ксилол. Аналогичным путем получают поверхностноактивные в-ва (пат. 2854433), оксикалируют модифицированную аминную смолу (в стадии 3) фенольными полиэпоксидами типа  $[H_2CCHOCH_2OC_6H_4(R)]_2R_n$ , где R —

алифатич. углеводородный 2-валентный остаток,  $n = 0-1$ ,  $R'$  — алкильный радикал, содержащий 1—12 атомов С. В патентах приведен большой табличный материал. М. Школина

5Н398. Метод получения оксикаликированных производных, модифицированных полиэпоксидом, оксикаликированием фенолальдегидных смол, свойства полученных продуктов. De Groote Melvin, Shem Kwan-Ting. Method of making polyepoxide modified oxyalkylation derivatives, said derivatives obtained in turn by oxyalkylation of phenol-aldehyde resins and product resulting therefrom. [Petrolium Corp.] Пат. США 2839489, 17.06.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в две стадии: 1) конденсация оксикаликированных фенолальдегидных смол с полиэпоксидом, содержащим фенольные кольца

типа  $[H_2C(SOCH_2OC_6H_4(R))_2R']_n$ , где  $R'$  — алифатический углеводородный 2-валентный радикал,  $n = 0-1$ ;  $R$  — алкильный радикал, содержащий 1—4 атомов С; конденсацию проводят в присутствии щел. катализаторов при молярном соотношении компонентов 2:1; 2) конденсация полученного продукта с гидрофильным полиэпоксидом, являющимся продуктом взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля ди-глицеринового эфира, конденсацию проводят в присутствии щел. катализаторов при соотношении реагирующих компонентов 2:1. К 50%-ному ксилольному р-ру оксикаликированной смолы, полученной из *n*-трет-амилфенола и формальдегида, при 100° добавляют 1,1 г метилата натрия и 17 г диэпоксипроксибензальдиметилметана, растворенного в ксилоле. Реакционную смесь нагревают 3 часа при 138—140°. Ксилон отгоняют до получения 50%-ного р-ра конденсата; к такому р-ру, эпоксиды и 2,4 г метилата натрия. При температуре 140° реакция заканчивается через 2 часа.

М. Школина

5Н399. Некоторые соли термопластичных фенолальдегидных смол, модифицированных аминами, и метод их получения. De Groote Melvin. Certain amine-modified thermoplastic phenol-aldehyde resin salts and method of making same. [Petrolium Corp.] Пат. США 2839497; 2839498; 2839499, 17.06.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в две стадии: 1) конденсация фенолальдегидных смол с вторичными моноаминами, не содержащими гидроксильных групп, и формальдегидом (I); в качестве аминов употребляют диметил или диэтиламин, а также полиэфироамины типа  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH[R']_m$ , где  $R'$  — углеводородный радикал,  $x = 1-12$ ;  $n = 2-4$ ;  $m = 1-2$ ;  $m + m' = 2$ . Конденсация протекает в р-рителе при 30—40° в течение 20 час. и при 145° в течение 2—4 час.; 2) превращение полученного конденсата в соответствующую соль глюконовой к-ты. Глюконовая к-та приготавливается в виде 50%-ного р-ра и ее кол-во определяется требованием нейтр-ции одной или двух основных групп. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из *n*-трет-бутилфенола и I, при 30—35° добавляют 146 г диэтиламина и 162 г 37%-ного р-ра I, реакционную смесь выдерживают при этой т-ре 20 час. После отгонки воды и ксилола к 50%-ному р-ру добавляют 780 г 50% р-ра глюконовой к-ты, после часового перемешивания смесь отстаивают в делительной воронке при 40° в течение 3 дней и после отделения водного слоя к остатку добавляют ~100 г пропанолавого спирта. Поверхностноактивные в-ва получают вышеуказанным методом при использовании: а) вторичных аминов, содержащих гидроксильные группы (этанолamines), и аминов типа  $R(OC_nH_{2n})_xNHC_2H_4OH$ , где  $R$  — углеводородный радикал (пат. 2839498); б) циклич. амидов (пат. 2839499) — замещ. имидазолинов и тетра-

гидропиримидинов  $RC=N(CH_2)_2NR'$  и  $RC=N(CH_2)_3NR'$ , где  $R$  и  $R'$  — водород, арил или алкильный радикал. В патентах приведен большой табличный материал. М. Школина

5Н400. Соли глюконовой кислоты некоторых термопластичных фенолальдегидных смол, модифицированных аминами, и метод их получения. De Groote Melvin. Gluconic acid salts of certain oxyalkylated amine-modified thermoplastic phenol-aldehyde resins, and method of making same. [Petrolium Corp.] Пат. США 2839500, 2839501, 2839502, 2839503, 2839504, 17.06.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в три стадии: 1) конденсация фенолальдегидных смол с вторичными моноаминами и формальдегидом (I), в качестве аминов употребляют амины, не содержащие гидроксильные группы, типа диметил- или метилэтиламина, а также  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH[R']_m$ , где  $R'$  — углеводородный радикал,  $x = 1-12$ ,  $n = 2-4$ ,  $m = 1-2$ ; конденсация протекает в р-рителе при 25—145° в течение 25—35 час.; 2) оксикаликирование модифицированной амином смолы в автоклаве окисью этилена (II) или пропилена в присутствии щел. катализаторов; 3) превращение оксикаликированного производного в соль глюконовой к-ты. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из *n*-трет-бутилфенола и I, при 30—35° добавляют 146 г диэтиламина и 162 г 37% р-ра I. Реакционную массу выдерживают при 35° 20 час. и при 145° 4 часа. После отгонки воды и ксилола 4224 г конденсата растворяют в 3520 г ксилола, добавляют 400 г каустич. соды и при 125—130° пропускают II (24 моля на 1 моль смолы). К полученному конденсату после охлаждения добавляют 780 г глюконовой к-ты. После 3-дневного стояния в делительной воронке смесь разбавляют ксилолом до получения ~50% р-ра. Новые поверхностноактивные в-ва получают аналогичным методом, используя: а) гидроксильные моноамины типа этаноламина, а также  $R(OC_nH_{2n})_xNHC_2H_4OH$ , где  $R$  — углеводородный радикал,  $n = 2-4$ ,  $x = 2-5$  (пат. 2839501); б) полиаминов, не содержащих гидроксильных групп (пат. 2839502), типа  $R'RNC_2H_4(NHC_2H_4)_xNR$ ; в) гидроксильрованных полиаминов (пат. 2839503) типа  $R'(OH)NRC_2H_4(NHC_2H_4)_xNR(R'OH)$ , где  $x = 1-5$ ; г) циклич. амидов — замещ. имидазолинов и тетрагидропиримидинов (пат.

2839504) типа  $RC=N(CH_2)_2NR'$  и  $RC=N(CH_2)_3NR'$ . В перечисленных патентах приведен большой табличный материал. М. Школина

5Н401. Некоторые термопластичные фенолальдегидные смолы, модифицированные аминами и обработанные полиэпоксидом, и метод их получения. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Certain polyepoxide treated aminemodified thermoplastic phenol-aldehyde resins and method of making same. [Petrolium Corp.] Пат. США 2864788; 2864789; 2864790; 2864791; 2864799, 16.12.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в две стадии: 1) конденсация фенолальдегидных смол с вторичными моноаминами, содержащими гидроксильные группы и  $\leq 32$  атомов С у атома азота, и формальдегидом (I); в качестве аминов употребляют диэтанолamines или амины типа  $R(OC_nH_{2n})_xNHC_2H_4OH$ , где  $R$  — углеводородный радикал,  $n = 2-4$ ,  $x = 2-5$ ; конденсация протекает при т-ре 30—150° в течение 25—30 час. при соотношении 1 моль смолы: 2 моля амина: 2 моля I; 2) конденсация модифицированной амином смолы с полиэпоксидом, являющимся продуктом взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля ди-глицеринового эфира; конденсация протекает в присутствии щел. катализаторов в среде инертного р-рителя. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из *n*-трет-бутилфе-



нола и I, при т-ре 30—35° добавляют 210 г диэтанол-амин и 160 г 37% р-ра I. Реакционную смесь выдерживают при 30—40° 21 час, затем кипятят 3 часа до исчезновения запаха I. К ксилольному р-ру 119 г конденсата при 105° добавляют 18,5 г полиэпоксида, смесь кипятят при 130—132°, отгоняют небольшое кол-во р-рителя и выдерживают при 175° 3,5 часа; общее время р-ции 4,5 часа. Поверхностноактивные в-ва могут быть получены приведенным методом при использовании: а) вторичных аминов, не содержащих гидроксильные группы (пат. 2864788) типа диметили- или метилэтиламинов, или аминов типа  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH_2R''$ , где  $R'$  — углеводородный радикал,  $x = 1-2$ ,  $n = 2-4$ ,  $m + m' = 2$ ; б) гидроксированных полиаминов типа  $(R'OH)NRC_2H_4(NHC_2H_4)_xNR(R'OH)$ , где  $x = 1-5$  (пат. 2864791); в) полиаминов, не содержащих гидроксильных групп типа  $R'RNC_2H_4(NHC_2H_4)_xNRR'$  (пат. 2864790); г) циклич. амидинов — замещ. имидазолинов и тетрагидропиримидинов (пат. 2864799) типа  $RC=N(CH_2)_2NR'$  и  $RC=N(CH_2)_3NR'$ . В перечисленных патентах приведен большой табличный материал.

**5Н402.** Метод модификации оксикалкированных феноляльдегидных смол полиэпоксидными смолами и свойства полученных продуктов. De Groote M., Shen Kwan-Ting. Method of modifying oxyalkylated phenol-aldehyde resins with polyepoxide resins and product resulting therefrom. [Petrolium Corp.] 2864787, 16.12.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в две стадии: 1) конденсация оксикалкированных феноляльдегидных смол с гидрофильным полиэпоксидом, являющимся продуктом взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диглицеринового эфира; конденсация протекает при 100—150° в присутствии щел. катализаторов и при молярном соотношении реагирующих компонентов 2:1; 2) р-ция полученного продукта с полиэпоксидом, содержащим фенольные кольца, типа  $[OCH_2CHCH_2OC_6H_4(R)]_2R'$ , где  $R'$  — алифатич. 2-валентный углеводородный остаток,  $R$  — алкильный радикал, содержащий 1—12 атомов С. К ксилольному р-ру, содержащему 217 г оксикалированной смолы, полученной из *n*-трет-амилфенола и формальдегида, при 100° добавляют 1,1 г метилата натрия и 18,5 г полиэпоксида, растворенного в ксилоле. Реакционную массу нагревают до 148—150°, отгоняют ксилол с таким расчетом, чтобы в конце р-ции оставался ~50% р-р конденсата в ксилоле. К этому р-ру, содержащему 235,5 г конденсата и катализатор, добавляют 8,5 г диэпоксипропоксибензидиметилметана; при 85° р-ция заканчивалась через 1 час.

**5Н403.** Производные смол, модифицированных амином и эпоксидом, обработанные полиэпоксидом, метод их получения. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Certain polyepoxide treated derivatives of monoepoxide-amine modified-resins, and method of making same. [Petrolium Corp.] Пат. США 2864786; 2864792, 16.12.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в 3 стадии: 1) конденсация феноляльдегидных смол с вторичными моноаминами, содержащими гидроксильные группы, и формальдегидом (I); в качестве аминов употребляют диэтил- или дипропиламины, а также амины типа  $R(OC_nH_{2n})_xNH-C_2H_4OH$ , где  $R$  — углеводородный радикал,  $x$  и  $n = 2-5$ ; конденсация протекает в среде ксилола при т-ре 30—150° в течение 24—36 час. 2) оксикалкирование модифицированной смолы моноэпоксидом, в качестве которого используют окись этилена (II) или пропилен, в присутствии щел. катализатора при т-ре 125—135°; 3) оксикалкирование полученного продукта полиэпоксидом (являющимся продуктом взаимодей-

ствия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диглицеринового эфира) в течение 3 час. в р-рителе в присутствии щел. катализаторов. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из *n*-трет-бутилфенола и I, при т-ре 30—35° добавляют 210 г диэтиламина и 160 г 37% р-ра I. Реакционную массу выдерживают при 30—45° в течение 21 часа и затем кипятят до исчезновения запаха I. После отгонки воды и ксилола 4464 г смолы растворяют в 2800 г ксилола и к р-ру добавляют каустич. соду. При 125—135° в течение 2 час. пропускают II из расчета 25 молей II на 1 моль конденсата. К ксилольному р-ру 223 г оксикалированной смолы добавляют 2,25 г метилата натрия и при т-ре 100° 18,5 г полиэпоксида, полученную смесь нагревают в течение 3,5 час. Аналогичным путем получают поверхностноактивные в-ва (пат. 2864792) при применении вторичных моноаминов, не содержащих гидроксильных групп типа диметил- или метилэтиламинов, а также аминов типа  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH_2R''$ , где  $R'$  — углеводородный радикал,  $x = 1-2$ ,  $n = 2-4$ ,  $m + m' = 2$ . В патентах приведен большой табличный материал.

**5Н404.** Оксикалкированные феноляльдегидные смолы, модифицированные аминами и обработанные алифатическим полиэпоксидом, метод их получения. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Oxyalkylated aliphatic polyepoxidetreated amine-modified phenol aldehyde resins, and method of making same. [Petrolium Corp.] Пат. США 2864795; 2864796; 2864797; 2864798; 2864801, 16.12.58. — Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в 3 стадии: 1) конденсация феноляльдегидных смол с вторичными моноаминами, не содержащими гидроксильных групп, и формальдегидом (I), в качестве аминов употребляют диэтил- или метилэтиламины или амины типа  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH_2R''$ , где  $R'$  — углеводородный радикал,  $x = 1-2$ ,  $n = 2-4$ ,  $m + m' = 2$ ; конденсация протекает в течение 25—30 час. при т-ре 35—150°; 2) оксикалкирование полученного продукта полиэпоксидом, являющимся продуктом конденсации 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диглицеринового эфира; р-ция протекает при 100—185° в присутствии щел. катализаторов; 3) оксикалкирование моноэпоксидом [оксидом этилена (II) или пропилен] в автоклаве при 125—130° в течение 2—3 час. в присутствии щел. катализаторов. К ксилольному р-ру 882 г смолы, полученной из *n*-трет-бутилфенола и I, при 30—35° добавляют 146 г диэтиламина и 162 г 37%-ного р-ра I. Реакционную смесь выдерживают при 30—45° 20 час., кипятят до исчезновения запаха I и выдерживают при 145° 4 часа, постепенно отгоняя ксилол и воду. К 50%-ному ксилольному р-ру конденсата (103 г) при 100—127° добавляют 18,5 г полиэпоксида и реакционную массу выдерживают при 185° 3 часа. К ксилольному р-ру из 4940 г оксикалкированного конденсата добавляют каустич. соду и при 125—130° пропускают 2500 г II, р-ция заканчивается через 1,5—2 часа. Поверхностноактивные в-ва получают аналогичным путем при использовании: а) вторичных аминов, содержащих гидроксильные группы (пат. 2864793) типа этаноламина или  $R(OC_nH_{2n})_xNHC_2H_4OH$ , где  $R$  — углеводородный радикал,  $n = 2-4$ ,  $x = 1-5$ ; б) полиаминов, не содержащих гидроксильных групп (пат. 2864796), типа  $R'RNC_2H_4(NHC_2H_4)_xNRR'$  или  $[R'(OC_nH_{2n})_x]_mNH_2R''$ , где  $R$  и  $R'$  — углеводородные радикалы,  $x = 1-2$ ,  $n = 2-4$ ,  $m + m' = 2$ ; в) гидроксированных полиаминов (пат. 2864797) типа  $(R'OH)NRC_2H_4(NHC_2H_4)_xNR(R'OH)$ , где  $x = 1-5$ ; г) циклич. амидинов — замещ. имидазолинов и тетрагидропиримидинов (пат. 2864801)

типа  $RC=N(CH_2)_2NR'$  и  $RC=N(CH_2)_3NR'$ . В перечисленных патентах приведен большой табличный материал.

М. Школина

5Н40  
ные ф  
эпокси  
Ting.  
modifi  
США  
в-ва, и  
сий т  
1) р-ц  
гидроф  
взаимо  
глицер  
присут  
ние по  
этилен  
125—13  
ной мо  
добавл  
эпокси  
и диэти  
су кши  
140—16  
р-ру и  
из п-т  
соды.  
расчет  
ного.  
риал.  
5Н40  
липро  
S. St  
and p  
Oil Pro  
метод  
эпокси  
щий 1  
мами  
для би  
ченны  
алкан  
содерж  
Проду  
клене  
алкил  
доляка  
5—160  
дуола  
капел  
Снижа  
(6,85  
фракт  
130—1  
капел  
вают  
новре  
сильн  
2 сло  
проми  
ниру  
нонел  
HNO<sub>3</sub>  
визва  
(1,50  
охлаж  
дающ  
р-ции  
шива  
орган  
пента  
CaCl<sub>2</sub>  
фрак  
143  
(1,14  
9 Хм

**5H405.** Некоторые оксисилилированные производные фенолальдегидных смол, модифицированных полиэпоксидом. De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Certain oxyalkylation derivatives of polyepoxide modified phenol-aldehyde resins. [Petrolite Corp.]. Пат. США 2864806, 16.12.58.—Новые поверхностноактивные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают в две стадии: 1) р-ция 2 молей фенолальдегидной смолы с 1 молем гидрофильного полиэпоксидом, являющегося продуктом взаимодействия 2 молей эпихлоргидрина и 1 моля диэпихлоридинового эфира; р-цию проводят при 100–160° в присутствии щел. катализаторов; 2) оксисилилирование полученного продукта моноэпоксидом — (окисью этилена (I) или пропилена) под давлением при 125–130°. К ксилольному р-ру 1408 г смолы, полученной из *п*-амилфенола и формальдегида (II), при 90° добавляют 26 г метилата натрия и при 100° 370 г полиэпоксид, растворенного в 500 г смеси (80:20) ксилола и диэтилового эфира этиленгликоля. Реакционную массу кипятят 8 час., отгоняя ксилол и поднимая т-ру до 140–160°, общее время р-ции 17 час. К ксилольному р-ру из 6260 г оксисилилированной смолы, полученной из *п*-трет-амилфенола и II, добавляют 624 г каустика. соды. При 125–130° под давлением пропускают I из расчета 16000 г I на 1 моль диэпоксидного производного. В патенте приведен большой табличный материал. М. Школина

**5H406.** Поверхностноактивные полиэтилен- и полипропилен-*N*-арилкарбаматы. Bloch Herman S., Strehlau Donald R. Surface active polyethylene and polypropylene imine *N*-aryl carbamates. [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2839568, 17.06.58.—Описан метод получения моющих в-в из группы алкиларилзоцианатов; для их получения алкилариламины, имеющие 1 замещающий арил в ароматич. ядре с 8–20 атомами С, для моноциклич. амина и с 3–9 атомами С для бициклич. ядра, вводят в р-цию с фосгеном. Полученный *N*-алкиларилзоцианат взаимодействует с алканолламином типа моно-, ди- и триалканоламинов, содержащих 2–5 атомов С на 1 алканольную группу. Продукт конденсируют с соединением из группы алкилениминов и полиалкиленполиаминов, в котором алкиленовая группа имеет 2–5 атомов С. Р-цию продолжают до получения в молекуле готового продукта 5–150 алкиленаминогрупп. 750 г (8,45 моля) толуола загружают в реактор на 5 л с мешалкой, двумя капельными воронками и охлаждающей рубашкой. Снижают т-ру толуола до 5°. Смешивают 630 г (6,85 моля) толуола и 630 г (5 молей) пропиленовой фракции продукта полимеризации пропилен (т. кип. 130–145°), охлаждают до 5° и заливают в одну из капельных воронок. 800 мл охлад. 98,5%  $H_2SO_4$  вливают во 2-ю воронку. Содержимое обеих воронок одновременно подается в реактор в течение 3 час. при сильном перемешивании и 5°. Смесь разделяется на 2 слоя, верхний, углеводородный слой декантируют, промывают водой и р-ром  $NaHCO_3$ , сушат и фракционируют. Фракцию 270–280° в кол-ве 846 г отделяют как нонилтолуол. Охлаждают до 10° смесь 181 г конц.  $HNO_3$  (уд. в. 1,42) и 280 г 98,5%  $H_2SO_4$  и по каплям вливают в течение 3 час., при перемешивании в 327 г (1,50 моля) нонилтолуола, находящегося в 1-л колбе, охлаждаемой смесью снега и соли до 0°–3°. Охлаждающую ванну удаляют и т-ра поднимается за счет р-ции до 50°, при которой смесь, продолжая перемешивать, держат еще 2 часа. По охлаждению отделяют органич. слой от к-т, разбавляют равным объемом пентана, промывают водой и  $NaHCO_3$  и сушат над  $CaCl_2$ . Отгоняют пентан под атмосферным давлением и фракционируют остаток при 2–3 мм рт. ст. Отделяют фракцию мономитронилтолуола, кипящую при 143–148°,  $n_D^{20}$  1,5175, в кол-ве 302 г. 300 г продукта (1,4 моля), растворенного в 200 мл абс. этанола, за-

гружают с 30 г Ni-кисельгурового катализатора в автоклав емк. 3 л со стеклянной обкладкой и подают в реактор  $H_2$  до давл. 100 атм. Аппарат вращают 7 час. при 25°, поддерживая то же давление. Извлекают массу, отфильтровывают катализатор и отгоняют этанол под атмосферным давлением, а выкипающие продукты фракционируют при 2–3 мм рт. ст. Собранная фракция нонилтолуидина, кипящая между 123–128° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5230 и уд. в. 0,9284. Выход 96,5% от теор. В 3-л колбу помещают 375 молей безводн. этилацетата и насыщают фосгеном, пропуская газ через р-ритель при ~20°. Р-р 175 г (0,750 моля) нонилтолуидина в 1125 мл этилацетата добавляют по каплям к насыщ. р-ру фосгена в этилацетате в течение 5 час., продолжая пропускать фосген и перемешивая. Смесь нагревают на паровой бане и отгоняют этилацетат под слегка пониженным давлением. Остаток перегоняют при 2 мм рт. ст. Собирают фракцию нонилтолилизцианата, кипящую между 122–126°/2 мм в кол-ве 178,3 г (92% выход). Мол. рефракция продукта равна 80,6 (теор. 82,2),  $n_D^{20}$  1,5142 и уд. в. 0,9675. 149 г триэтилоламина (0,1 моль) растворяют в 50 мл  $CHCl_3$  и сумат р-р над  $CaCl_2$ . Помещают р-р в реакционный сосуд и смешивают с 30,1 г (0,1 моля) додецилтолилизцианата, растворенного в 100 мл  $CHCl_3$ , добавляемого при перемешивании по каплям при ~20°. Избыток триэтилоламина удаляют экстракцией из р-ра в  $CHCl_3$  порциями по 20 мл воды. Р-ритель отгоняют сначала под нормальным давлением, затем при 2 мм рт. ст. Получают продукт конденсации в кол-ве 36 г, нерастворимый в воде. Для получения водорастворимого моющего в-ва продукт р-ции помещают в выложенный стеклом автоклав с 1,6 г метилата Na и 132 г (3 моля) этиленмина, сжиженного охлаждением до 0°. Возникающая внезапно р-ция заканчивается при нагревании и перемешивании. Продукт затвердевает в виде воскообразного в-ва при охлаждении до 8,5°, растворим в воде, в любой конц-ии < 5 вес.%. Ю. Васильев

**5H407.** Эфиры карбоциклических 1,2-дикарбоновых кислот и их получение. Steinhauer Alfred. Esters of carbocyclic 1,2-dicarboxylic acids and method of making the same. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США, 2835696, 20.05.58.—Для прона-в синтетич. детергентов, моющих порошков и др. продуктов получают несимметрич. эфиры фталевой (I), тетрагидрофталевой (II) и гексагидрофталевой (III) к-т  $R'OOCOR$   $OO(C_2H_4O)_nH$ , где R — карбоциклич. ядро фталевой, 4-циклогексен-1,2-ди-карбоновой или гексагидрофталевой к-ты, R' — алкильный радикал из 8–18 атомов С,  $n = 7–110$ , из моноалкилэфира I, II или III, или его галогенгидрида и полиэтиленгликоля (IV) или окиси этилена (V) в присутствии 0,4–2 вес.% катализатора ( $NaOH$ ,  $KOH$  и др.) при 120–140° и 0,34–3,4 атм. Конечный продукт отделяют в вакууме от других продуктов р-ции и, если требуется, обесцвечивают. Для получения эфира ( $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $R = C_6H_4$ ,  $n = 9$ ) нагревают 0,1 моля монододецилового эфира I (VI) с 40 г IV (мол. в. 400) при перемешивании 45 мин. и 70–80°. Аналогичный продукт получают из 50 ч. VI и 90 ч. IV (мол. в. 600) при 6-часовом нагревании и 150°/2 мм. К 3,9 кг VI, содержащего 0,5 вес.%  $KOH$ , при перемешивании, 120–138° и 3,4 атм в течение 5 час. прибавляют 7 кг V, после чего реакционную смесь нейтрализуют и для очистки продукт перемешивают 5 час. при 100° с 5 вес.% фуллеровой земли. Г. Молдованская

**5H408.** Водорастворимые эфиры алкил-*о*-ксенонкислуксеной кислоты и полноксисилилоламинов. Steinhauer Alfred F. Water-soluble esters of alkyl ortho-oxenoxo acetic acid and polyoxyalkylolamines. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2863908, 9.12.58.—Новые поверхностноактивные в-ва (ПВ), используемые в качестве смачивающих, диспергирующих и моющих в-в, представляют собой эфиры 3 молей алкил-*о*-ксенонкислуксеной к-ты (I) (алкил-*о*-фенилфеноксиксуксеной

к-ты), реагирующей в виде ацетилхлорида (II), и 1 моля диоксиалкилоламина (III)  $N[(RO)_nH]_2$ , где R — оксиэтилен или оксипропилен, а  $n = 7-36$ . II получают р-цией ортофенилфенолата Na (IV) с хлорацетатом Na (V) с дальнейшим алкилированием фракцией полипропилена (три-, тетра- или пентапропилена) (VI) в присутствии  $BF_3$  в инертном р-ителе и галондированием с помощью  $SOCl_2$  или  $PCl_5$ . III получают конденсацией этиленоксида (VII) или изопропиленоксида (VIII) с моно-, ди-, триэтил- или изопропиламином (IX), так, чтобы, по крайней мере,  $1/3$  оксипропиленовых групп была VII. Р-цию проводят в присутствии 5%-ного NaOH или KOH при 80—120° и 50 мм рт. ст., добавляя к IX сначала VIII, потом VII. Три моля II и один моль III при 80° и удалении выделяющегося HCl образуют ПВ. 4 моля ортофенилфенолата в 800 мл воды обрабатывают 320 г 50%-ного р-ра NaOH при 60—70°, водн. р-ры IV смешивают с 4 молями V в 1500 мл воды и выдерживают 15 час. при 100° и перемешивании. Продукт выделяют подкислением, сушат (выход 3,73 моля) и обрабатывают в  $CCl_4$  471 г три-VI, т. кип. 120—165°. Смесь насыщают  $BF_3$  и выдерживают 5 час. при 65—70°. Выход трипропил-I 1116 г. К 2,66 моля последнего в 1350 мл бензола при перемешивании и нагревании до 80° добавляют 1,33 моля  $PCl_5$ , удаляя HCl по мере его выделения, после 5 час. выдержки получают 998 г II. Приведены таблицы для серий ПВ, содержащие данные о высоте пены по Розе — Мильсу, времени вытекания по Драве — Кларксона и поверхностном натяжении при 25° — все константы для 0,1% р-ра ПВ в дистил. воде. К. Склобовский

**5Н409. Карбоксиметилирование первичных и вторичных аминов.** Kroll Harry, Butter Florence P. Carboxymethylation of primary and secondary amines. [Geigy Chemical Corp.]. Пат. США 2860164, 11.11.58. — Для карбоксиметилирования первичных и вторичных аминов (А) водн. р-р гликолянтрила (I) непрерывно добавляют к водн. р-ру А, содержащему достаточно сильное основание — NaOH, KOH, LiOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ , гидроксид тетраэтаноламмония ( $pH \geq 12$ ) при т-ре от 85° до т-ры кипения смеси и атмосферном или несколько уменьшенном давлении (понижение на 25,4—127 мм). В качестве А применяют этил-, циклогексил-, хлорэтил-, *n*-бутил-, додецил-, амины, а также этилен-(II), 1,2-пропилен-, диэтилендиамин и т. п. Карбоксиметилированные А применяются как детергенты, смачивающие агенты и, особенно, как ингибиторы осаждения новых металлов. К смеси 60 ч. 50%-ного водн. II и 200 ч. 50%-ного водн. NaOH добавляют при кипении в течение 5 час. и давл. 635—735 мм 379 ч. 33%-ного водн. I. Смесь кипятят еще 0,5 час., охлаждают и подкисляют  $H_2SO_4$  до pH 2. Этилендиаминтетрауксусную к-ту отфильтровывают, отмывают от сульфата; выход 133 г 91% от теории. Приведено еще 12 аналогичных примеров. И. Дорман

**5Н410. Аппарат для сульфирования спиртов.** Гальперин Н. И., Солопенок К. Н., Редько А. И. Авт. св. СССР 126478, 1.03.60. — Предложен аппарат для непрерывного сульфирования спиртов, содержащий корпус с охлаждающей рубашкой и мешалку, отличающийся тем, что внутри корпуса к стенкам прикреплены горизонтальные конусообразные перегородки, разделяющие корпус на отсеки, а на вертикальном валу мешалки закреплена тарелка питания и шарнирно подвешенные лопасти, расположенные в каждом отсеке. Процесс сульфирования в аппарате протекает в тонкой пленке, что уменьшает кол-во одновременно выделяемого тепла и распределяет его по всей поверхности теплообмена. Приведена схема аппарата. М. Гильзин

**5Н411. Испаритель пенообразующих (моющих) веществ.** Левкович М. М. Авт. св. СССР 122088, 18.08.59. — Испаритель для удаления р-рителей из р-ров поверхностноактивных в-в, состоящий из пакета на-

гревательных элементов (НЭ), помещенного в цилиндр. Корпус, отличается тем, что увеличение поверхности зеркала испарения достигнуто за счет применения в качестве НЭ тарелок (Т) с ложными днищами для подвода греющего пара и переточными трубами для отвода избытка жидкости с каждой верхней Т на нижерасположенную. Т прикреплены к центральной трубе с отверстиями для отвода паров на испарителя. В. Капшиков

**5Н412. Процесс разложения эмульсий применением лактонпроизводных некоторых оксиалкилированных смол.** De Groote Melvin, Shen Kwan-Ting. Process for breaking emulsions employing lactone-derived compounds of certain oxyalkylated resins. [Petrolium Corp.]. Пат. США 2888403, 26.05.59. — Новые поверхностно-активные в-ва, используемые в качестве деэмульгаторов эмульсий типа «вода в масле», получают модификацией некоторых полиолов β-лактонами в присутствии кислых катализаторов. В качестве поллюлов употребляют фенолальдегидные смолы, оксиалкилированные моноэпоксидом (окисью этилена или пропилен-а); β-лактоны ф-лы  $OCRRCHCO$ , где R — водород, арил, алкил или циклоалкильный радикал. К 50%-ному ксилольному р-ру, содержащему 122,8 г оксипропилированной смолы, полученной из *n*-трет-амилола и формальдегида, добавляют 1 г серной к-ты и при 70° 2,9 г β-пропилолактона. При 125° р-ция заканчивается через 2 часа. М. Школина

См. также: Витаминизация жиров 5С1369

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редакторы В. И. Белов, И. Ю. Любошиц, А. П. Хованская

**5Н413. Эфиромасличная промышленность Австралии.** Dragoon S. Australia's essential oil industry. «Indian Oil and Soap J.», 1960, 25, № 9, 327—33 (англ.). — История развития эфиромасличной промышленности. Приводятся цифровые данные о выработке эвкалиптового масла и об экспорте эфирных масел за 1947—1953 гг. В. Селифтонов

**5Н414. Исследовательская деятельность отделения эфирных масел Государственной Химической Лаборатории.** Kelkar G. R. Research activities of the essential oil division of the National Chemical Laboratory. «Indoan Oil and Soap J.», 1960, 25, № 8, 292—294 (англ.). — Указано, что лаборатория занимается исследованием как в области эфирных масел (напр., исследование масла костусового корня, *Aquilaria agallocha* Roxb. и др.), так и в области синтетич. душистых в-в (синтез макроциклич. соединений, дигидрожаконов и др.). В. Селифтонов

**5Н415. Использование эфирных масел в промышленности синтетических душистых веществ в Индии.** Gupta G. N. Scope of essential oils in aromatic chemical industry in India. «Indian Oil and Soap J.», 1960, 25, № 8, 297—303 (англ.). — Обсуждаются возможности использования индийских эфирных масел для получения синтетич. душистых в-в. Приведены физ.-хим. свойства некоторых масел, получаемых в Индии. В. Селифтонов

**5Н416. Изменение линалилацетата и линалола в процессе получения некоторых эфирных масел путем перегонки с водяным паром.** Crabalona Lauree L. The evolution of linalyl acetate and linalol during the extractive hydrodistillation of certain essential oils. «Soap, Perfum. and Cosmet.», 1960, 33, № 5, 495—501 (англ.). — См. РЖХим, 1960, № 19, 78617



**5Н417. Гидростатическое определение удельного веса эфирных масел при дистилляции.** Пейчев Стоил. За хидростатично определение относително тегло на етерични масла при дистилацията им. «Хранит. пром-ст», 1960, 9, № 5, 12—14, 55—56 (болг.; рус., франц., англ., нем.).—Описан прибор и метод определения уд. веса эфирных масел непосредственно при дистилляции. С. Кустова

**5Н418. Определение количества цитраля в лемонграсовых маслах, содержащих мирцен, с помощью УФ-спектров.** Fearn E. C., Mitchell D. A., Mitzner B. M. Ultra-violet determination of citral in lemongrass oils which contain myrcene. «Perfum. and Essent. Oil Rec.», 1960, 51, № 7, 355—356 (англ.).—Описано определение при помощи УФ-спектроскопии содержания цитраля в лемонграсовом масле, содержащем мирцен, который поглощает в той же области спектра что и цитраль (224,5 и 238,0 мμ). Приводится методика обработки торговых образцов масел, приготовления исследуемых р-ров, основные расчеты и результаты определения содержания цитраля и мирцена в двух образцах индийского и двух образцах вьетнамского лемонграсового масла. А. Кохманский

**5Н419. Определение содержания свободных спиртов в эфирных маслах.** Ramanathan P. S. Estimation of free alcohols in essential oils. «J. and Proc. Instn Chemists (India)», 1960, 32, № 3, 130—134 (англ.).—Для эфирных масел (ЭМ), содержащих свободные к-ты, эфирным числом после ацетилирования ( $S_1$ ) предложено называть число  $m$  KOH, требующееся для нейтрации свободных к-т и к-т, полученных при омылении 1 г ацетилированного ЭМ. Для промывки ацетилированного ЭМ применяют насыщ. р-р NaCl и рассчитывают процент свободных спиртов по ф-ле:  $(S_1 - S)M/0,42$  (1336 —  $S_1$ ), где  $S$  — эфирное число до ацетилирования,  $M$  — мол. вес. С. Кустова

**5Н420. Испытание некоторых физических методов для исследования процесса самоокисления эфирных масел.** Сообщение 2. Контроль процесса самоокисления с помощью диэлектрической постоянной. Janeske H., Hennig-Niklasch E. Überprüfung einiger physikalischer Methoden zur Verfolgung der Autoxydation in ätherischen Ölen. 2. Mitt. Kontrolle der Autoxydation mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten (DK). «Arch. Pharmazie», 1960, 293/65, № 1, 43—47 (нем.).—Изучена взаимосвязь изменения диэлектрич. постоянной (ДП) и перекисного числа (ПЧ) анисового, мятного, гвоздичного, коричного, лимонного, эвкалиптового, фенхельного и мятного эфирных масел (ЭМ), анетоло и ЭМ горной сосны. Установлено, что в большинстве случаев высокому ПЧ соответствует высокая ДП и лишь у гвоздичного, коричного и фенхельного ЭМ такая зависимость отсутствует, что, по мнению авторов, обусловлено свойствами продуктов окисления главных составных частей этих масел — эвгенола, коричного альдегида и анетоло соответственно. Показано, что у ПЧ свежего мятного ЭМ немного увеличивается при хранении, а после 32 дней ДП и ПЧ почти не изменяются. Приведены таблицы изменения ДП и ПЧ указанных ЭМ. Сделан вывод, что только ДП не может быть характеристикой качества и идентичности ЭМ. С. Кустова

**5Н421. Природные продукты. Часть 39. Семейство Caprifoliaceae. Часть 40. Семейство Rubiaceae.** (включая гардении). Maurer E. S. Fragrance in the natural orders. Part 39. The Caprifoliaceae. Part 40. The Rubiaceae (including the Gardenias). «Soap, Perfum. and Cosmet.», 1960, 33, № 5, 486—491 (англ.).—Часть 38 см. РНХим. 1960, № 21, 86144

**5Н422. Природные продукты.** Maurer E. S. Fragrance in the natural orders. «J. Soc. Cosmetic Chemists», 1960, 11, № 4, 205—220 (англ.)

**5Н423. Отдушки для косметических кремов.** Pfeiffer K. J. Le parfum dans les crèmes de beauté. «Par-

fum., cosmet., savons», 1960, 3, № 5, 198—200 (франц.; рус., англ., нем., исп.).—Указано, что отдушки для косметич. кремов должны удовлетворять предъявляемым требованиям как по запаху и устойчивости, так и с точки зрения действия на кожу, совместимости с другими ингредиентами крема. Е. Кабошина

**5Н424. Этиловый эфир себаценовой кислоты, бутиловый и изопропиловый эфиры миристиновой кислоты, изопропиловый эфир пальмитиновой кислоты и их применение в косметике.** Kürschner K. Äthylsebacinat, Butylmyristinat, Isopropylmyristinat, Isopropylpalmitat und ihre Anwendung in kosmetischen Präparaten. «Riechstoffe und Aromen», 1960, 10, № 8, 268—271 (нем.).—Указанные эфиры применяют в косметике для полной или частичной замены минер. и растительных масел, в кремах, пудре, лосьонах, средствах для волос (1%), губных помадах, аэрозолях, репеллентах, в пережиренных мылах вместо лаурина (0,5—1%). Эти эфиры являются хорошими р-рителями жиров, эфирных масел, парфюмерных композиций, лаурина, они хорошо впитываются в кожу, не оставляют блеска и могут служить хорошей основой для проникновения в кожу активнорействующих в-в (гормонов, витаминов, пчелиного молочка). Введение эфиров в губные помады способствует лучшему распределению красителей, придает матовый оттенок, повышает устойчивость и препятствует выцветанию масел и кристаллизации жиров и восков. Описаны физ. и хим. свойства и указаны фирмы, производящие эти в-ва.

**5Н425. Жирные кислоты и сложные эфиры в косметических препаратах.** Hardiman John. Fatty acids and ester derivatives for use in toilet goods. «Chem. Prod.», 1960, 23, № 8, 347—348 (англ.)

**5Н426. Эмульсии в косметических и туалетных препаратах.** Pickthall T. Emulsions in cosmetics and toilet goods. «Perfum. and Essent. Oil Rec.», 1960, 51, № 6, 299—303 (англ.).—Дана классификация косметич. изделий в зависимости от рода образующейся эмульсии, приведены основные рецептуры эмульсионных кремов разного назначения и метод их приготовления. Указано, что жидкие лосьоны содержат до 84—87% воды. В качестве эмульгаторов применяют триэтаноламин, продукты конденсации цетилового спирта с 10 молекулами окиси этилена, карбоксиметилцеллолозу и др. При изготовлении лосьонов следует обращать внимание на вязкость полученной эмульсии, которую, в зависимости от предъявляемых требований, можно изменять путем подбора эмульгатора, соотношения фаз и т. д. Т. Волкова

**5Н427. Волосы и их окраска.** Goldemberg Robert L. Hair and the colouring of hair. «Soap, Perfum. and Cosmet.», 1960, 33, № 5, 513—516, 518, 520, 522, 524, 526, 528 (англ.).—Обсуждается строение кератина волос и применение различных красителей для их окраски. Отмечено, что современные средства для окраски волос должны не только окрашивать волосы в тот или иной цвет, но также смягчать их и придавать естественный вид. Обсуждается применение смол, различных красителей, влияние pH р-ров, некоторые р-ции, происходящие при окраске волос. Библ. 31 назв.

**5Н428. Средства защиты от солнечных лучей.** Schweisheimer W. Schutz gegen Sonnenbrand. «Seifen-Ole-Fette-Wachse», 1960, 86, № 11, 337—339 (нем.).—Обсуждается действие УФ-лучей на кожу человека. Средства защиты против солнца должны рассеивать (талк, каолин, CaCO<sub>3</sub>, MgO и др.) солнечные лучи или поглощать большую часть их, вредных для кожи (кукурузное, хлопковое, оливковое масла и др.). Перечислены различные хим. в-ва, обладающие хорошим защитным действием. Наиболее эффективными из них являются сложные эфиры *n*-аминобензойной к-ты, этиловый эфир *n*-диметиламинобензойной к-ты,

эфир и соли салициловой к-ты. Приведены рецепты косметич. защитных средств и средств против загара. Указано, что в эти средства можно вводить антисептики, дубильные к-ты, уксусную и лимонную к-ты, буру, витамины, рыбий жир, хлорофилл и др. Лучше применять защитные средства в виде спирт. р-ров и лосьонов, так как при нанесении на кожу они образуют тонкую пленку, незаметную для глаза, которая действует продолжительное время и легко удаляется.

С. Гуленко

**5H429.** Проникновение косметических препаратов через кожу. Saul Everett L. Percutaneous absorption and the cosmetic manufacturer. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1960, 11, № 2, 57—58 (англ.).—Указано, что в процессе создания новых видов косметич. продукции следует исследовать действие отдельных видов сырья (которые вводятся в состав данной продукции) на кожу и организм человека.

Т. Волкова

**5H430.** Определение распыляющих веществ в спирта в аэрозолях. Bauschinger Clemens. Treibgas- und Alkoholbestimmung in Aerosol-Dosen. *Parfüm. und Kosmetik*, 1960, 41, № 7, 261—262 (нем.; рез. англ., франц.).—Подробно описан видоизмененный метод Лютта, примененный для определения кол-ва вытесняемых газов и спирта во флаконе с аэрозолем.

Е. Шепеленкова

**5H431.** Получение абсолютных эфирных масел.—Essences pour la parfumerie et leur procédé de fabrication. [Ernest-Pierre-Joseph Meunier]. Франц. пат. 1211820, 18.03.60.—Конкрет растворяют не в спирте, как обычно, а во фторированном углеводороде, напр. фреоне и т. п. Фреон не реагирует с составными частями эфирных масел, отгоняется при 0°, растворяет некоторые воска, которые, оставаясь в абсолютном (АМ) масле, служат фиксаторами, плохо растворяет некоторые пигменты, напр., хлорофилл, что позволяет получать почти бесцветные АМ, в том числе АМ дубового мха.

В. Красева

**5H432.** Получение душистых веществ для парфюмерных и пищевых продуктов.—Produits odorants pour la parfumerie et l'alimentation, et leur procédé de fabrication. [Ernest-Pierre-Joseph Meunier]. Франц. пат. 1211819, 18.03.60.—Для экстракции цветов, листьев, зерен, корней и других частей растений предложено применять фторированные углеводороды с т. кип. от —128 до 92°, причем для каждого вида сырья подбирают подходящий р-ритель. Применение этих р-рителей позволяет проводить экстракцию при низких т-рах. Вследствие низких вязкости и поверхностного натяжения улучшается контакт р-рителя с сырьем. Предлагаемые р-рители негорючи и нетоксичны.

В. Красева

**5H433.** Получение спиртов из эпоксисоединений nopinena и лимонена. Kergomard, Mme Philibert, Mlle Geneix. Procédé de coupure de divers époxydes et notamment des époxydes du nopinène et du limonène. [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1183849, 15.07.59.—Перилловый спирт (I) и карвеол (II) получают кипячением соответственно эпоксисоединений nopinena и лимонена со смесью  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (III) и  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (IV). Избыток III и IV отгоняют, полученные диацетаты подвергают пиролизу для отщепления молекулы III и омыляют моноацетаты. Примеры: 1) К 100 г эпоксисоединения nopinena при ~20° приливают 80 мл IV и 60 мл лед. III, нагревают до кипения и кипятят 6 час. Избыток III и IV отгоняют в вакууме при ~35°. Затем отгоняют 20% продукта с т. кип. 99—104°/14 мм, по-видимому, феландраля, затем нагревают при обычном давлении и 250° до прекращения отгонки продуктов пиролиза. Отгон перегоняют в вакууме. Получают 49 ч. ацетата I с т. кип. 125—128°,  $n_D^{20}$  1,4812,  $d_{20}^{20}$  0,9939. Ацетат I омыляют спирт. р-ром NaOH. Получают I, т. кип.

116—119°/12 мм,  $n_D^{16}$  1,5033,  $d_{20}^{20}$  0,9700. Окислением хромиком получают соответствующий альдегид, т. кип. 101—105°/12 мм,  $n_D^{17}$  1,5029,  $d_{20}^{18}$  0,9813. Окислением альдегида  $\text{Ag}_2\text{O}$  получают к-ту с т. пл. 133,5—134°. 2) 150 г эпоксисоединения лимонена, 150 мл IV и 60 мл III кипятят 4 часа. Избыток III и IV отгоняют, остаток пиролизуют путем перегонки при обычном давлении. Дистиллят 3 раза перегоняют в вакууме. Получают 88 ч. (45%) ацетата II, т. кип. 106—112°/12 мм,  $n_D^{16}$  1,4780, омылением которого получают I, т. кип. 102—106°/11 мм,  $n_D^{19}$  1,4930.

**5H434.** Получение насыщенных одноатомных третичных спиртов гидрированием и гидрогенолизом аплетеновых гликолей. Lowell Arthur I. Preparation of saturated carbinols by the hydrogenation and hydrolysis of acetylenic glycols. [Air Reduction, Inc.]. Пат. США 2863929, 9.12.58.—Патентуется способ селективного гидрирования и гидрогенолиза алифатич. симметричных аплетеновых гликолей общей формулы  $\text{RR}'\text{HOCC}\equiv\text{CCOHR}''\text{R}'''$  (I) (где R, R', R'', R''' — алкилы; предпочтительно, R' и R'' —  $\text{CH}_3$ , R и R''' — алкилы, содержащий 1—8 атомов C) в присутствии Pd-катализатора (5 вес.% Pd на 95 вес.% инертного носителя) при давлении  $\text{H}_2$  1—40 ат (лучше 3—5 ат), 17—160° (лучше 65—85°) в течение 3—9 час. в среде инертного р-рителя [изопропанол,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  или их смеси] с преимущественным образованием соответствующих насыщ. одноатомных третичных спиртов (ТС). В качестве I применяют 2,3-диметилгексин-3-диол-2,5, 3,6-диметилгексин-4-диол-3,6 (II), 4,7-диметилгексин-5-диол-4,7, 2,4,7,9-тетраметилгексин-5-диол-4,7, 2,3,6,7-тетраметилгексин-4-диол-3,6, 3,6-диметилгексин-4-диол-3,6, 5,8-диметилгексин-6-диол-5,8. При р-ции гидрирования и гидрогенолиза происходит ряд конкурирующих р-ций, приводящих к образованию насыщ. гликолей, насыщ. углеводородов и ТС. Найден, что природа применяемого р-рителя влияет на выход того или иного продукта р-ции. Пример.

В автоклав помещают 127 г перекристаллизованного II, 150 мл втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и 1 г Pd/C, продувают автоклав  $\text{H}_2$ , нагревают отмеренное кол-во  $\text{H}_2$  под давл. 3—5 ат и нагревают автоклав при 70—80° в течение 7 час. По окончании р-ции катализатор отфильтровывают и промывают горячим р-рителем. Из фильтрата при атмосферном давлении отгоняют р-ритель, затем в вакууме до 60°/11 мм отгоняют 3,6-диметилгексан и остаток р-рителя. При 85—115°/11 мм получают основное кол-во 3,6-диметилгексанола-3 (73%), а затем до 129°/11 мм — 3,6-диметилгексанола-3,6 (14%). Аналогично получают 2,5-диметилгексанола-2 (выход 50%) из 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (в изопропанол); 4,7-диметилгексанола-4 (57%) из 4,7-диметилгексин-5-диола-4,7 (в трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), т. кип. 85°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4423. ТС обладают сильными приятными запахами и применяются в парфюмерии, в отдушках для мыл и шампуней.

И. Дормье

**5H435.** Ациклические карбинолы и их эфиры. Webb Robert L. Acyclic carbinols and esters and method of preparation of the esters. [The Glidden Co.]. Пат. США 2919290, 29.12.59.—Патентуется карбинолы и их эфиры, которые являются душистыми в-вами и образуются при конденсации частично гидрированными мирцена (I) и алломирцена с формальдегидом (II). Примеры: 1) гидрированием 1500 г 95—98%-ного I (85—100°, 2,7—4 ат, в присутствии 1 вес.% Ni-катализатора) с поглощением 1 моля  $\text{H}_2$  и последующим фракционированием на колонке получают 2-метил-6-метилгексен-2 (III), выход 90—95%, т. кип. 100—101°/100 мм,  $n_D^{25}$  1,4439,  $d_4^{25}$  0,7669 и 2,6-диметилгексен-2,7 (IV), выход 8—10%, т. кип. 94,5°/100 мм,  $n_D^{25}$  1,4363,  $d_4^{25}$  0,7583. Строение III и IV подтверждается ИК-спектром и превращением IV в 2,6-диметилгексен-2 (V) (т. кип. 99°/100 мм,  $n_D^{25}$  1,4286,  $d_4^{25}$  0,752) гидрированием при 25—35°, 2,7—4 ат, в присутствии 0,2 вес.%

Р(О<sub>2</sub>). 2) Гидрирование I при 25–35°, 2,7–4 атм в присутствии 0,2 вес. % Pd/C приводит к образованию 2,6-диметилоктадиенов-2,6 (VI), транс-VI, выход 65–70%, т. кип. 102°/100 мм,  $n_D^{25}$  1,4438,  $d_4^{25}$  0,7911 и цис-VI, выход 30–35%, т. кип. 104°/100 мм,  $n_D^{25}$  1,4500,  $d_4^{25}$  0,8065. 3) Нагревают в автоклаве 8 час. при 250–260° 500 г V и 110 г 91%-ного II (давление ~20 атм), удаляют II с помощью 25%-ного р-ра NaOH, затем омыляют продукт 25%-ным р-ром NaOH и фракционированием выделяют V, выход 62–65% и 2,6-диметилоктан-1-карбинол-3 (VII), выход 28–32%, т. кип. 105–106°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4521,  $d_4^{25}$  0,8506. Аналогично при конденсации смеси цис- и транс-VI с II образуется 2,6-диметилоктадиен-1,6-карбинол-3 (VIII), выход 25–28%, т. кип. 109°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4647,  $d_4^{25}$  0,8675; IV и II дают 2,6-диметилоктадиен-1,7-карбинол-3, выход 25–30%, т. кип. 107°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4676,  $d_4^{25}$  0,8837; III и II дают 2,6-диметилоктанкарбинол-3, выход 18–20%, т. кип. 106–107°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4740,  $d_4^{25}$  0,8843 и 2-метил-6-этилоктадиен-2,5-ол-8 или 2-метил-6-этилденоктан-2-ол-8, выход 6–8%, т. кип. 117–117,5°/10 мм,  $n_D^{25}$  1,4760,  $d_4^{25}$  0,8796. 4) Нагревают 8 час. в автоклаве при 150–160° 200 г III, 44 г 91%-ного II и 175 г лед. CH<sub>3</sub>COOH, промывают продукт и перегонкой выделяют III, выход 46%, ацетат 2-метил-6-метилоктан-1-карбинола-3, выход 47%, т. кип. 118–120°,  $n_D^{25}$  1,4622,  $d_4^{25}$  0,9211. 5) Из 200 г V и 44 г II (8 час. 250–260°) получают V, выход 62–65%, формиат VII, выход 15–20%, т. кип. 101–102°/10 мм, и VII, выход 8–10%. 6) Кипячением (2 часа при 120–140°) 75 г VIII и 100 г (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O получают ацетат VIII, выход 94 г, т. кип. 116–118°,  $n_D^{25}$  1,4603,  $d_4^{25}$  0,9129. 7) Получают VII также кипячением (8 час., 115–120°) 50 г V и 11 г II с 50 г HCOOH, или с 40 г масляной к-ты, или с 40 г малеиновой к-ты. Все полученные продукты идентифицированы с помощью ИК-спектров.

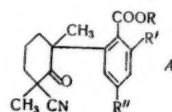
Г. Молдованская

5Н436. Стабилизация духов. Procédé de stabilisation des parfums, parfums ainsi obtenus et leurs applications. [Mme Baché-Brummer, née Ella Elizabeth Laszlo]. Франц. пат. 1211063, 14.03.60.—Для сохранения запаха духов и эфирных масел 20–40% отдушки смешивают с 80–60% изопропилового эфира миристиновой к-ты (I, эфир) или смеси I с изопропиловым эфиром пальмитиновой к-ты или с жидким сложным эфиром жирного спирта с небольшим мол. весом. Фетр, пропитанный смесью 20% отдушки с 80% I, сохраняет запах в течение ≥ 3 месяцев. При применении 40% отдушки и 60% I запах сохраняется ≥ 6 месяцев.

В. Красева

5Н437. Замещенные фенилцианоксикетоксаны. Hoechst Willard M. Substituted phenyl-cyano-cyclohexanones. [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2911432, 3.11.59.—Патентуются соединения ф-лы (A), где R—H или низший алкил, R'—изопропил- или ацидил- и R''—H или бензил. Соединения поглощают УФ-лучи и могут применяться в средствах от солнечного загара или в упаковке товаров, защищающей от действия УФ-лучей. Примеры: 1) к-р-ру 85 вес. ч. дегидроабетионитрила (I) и 45 об. ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl в 200 об. ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> и 500 об. ч. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl медленно добавляют 85 вес. ч. AlCl<sub>3</sub> при 5–10°. Перемешивают смесь 4 часа, при этом т-ра поднимается до ~20°. Оставляют смесь на ~12 час., затем выливают в 800 вес. ч. дробленого льда и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают 3 раза по 500 об. ч. воды, отгоняют в вакууме эфир и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, а C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>—с паром. Остаток после удаления воды декантацией растворяют в CHCl<sub>3</sub>, фильтруют, добавляют 95%-ный спирт и выделяют 6-бензоилдегидроабетионитрил (II), т. пл. 145–147,5° (из хлф-спирт), [α]<sub>D</sub> +69,5°. К нагретому до 60° р-ру 10 вес. ч. II в 50 об. ч. CH<sub>3</sub>COOH медленно при перемешивании добавляют р-р 10 вес. ч. CrO<sub>3</sub> в 8 об. ч. воды и 42 об. ч. CH<sub>3</sub>COOH, т-ра при этом повышается

до 70° и поддерживается 68–72°. Оставляют смесь на 15 час. при ~20°, затем разбавляют равным объемом воды, фильтруют, осадок промывают водой (~100 об. ч.), добавляют к нему ~150 об. ч. 5%-ного р-ра NaOH и нагревают ~10 мин. при 55–60°. Осадок отфильтровывают и промывают водой, фильтрат и промывной р-р выливают в ~400 об. ч. 2%-ного р-ра HCl. Отфильтровывают осадок, промывают водой и кристаллизацией выделяют 2-циано-2,6-диметил-6-(3-бензил-6-кар-



боксы-4-изопропилфенил)-циклогексанон (III), т. пл. 226–228° (из CH<sub>3</sub>OH), [α]<sub>D</sub> +44,2°. К 1 вес. ч. III добавляют эфирный р-р CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (полученного из 3 вес. ч. нитрозометилмочевины) и оставляют на 3 часа при ~20°. После удаления эфира и избытка CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> остаток растворяют в CH<sub>3</sub>OH и выливают в 10-кратное кол-во воды. Отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 60° метиловый эфир III. 2) К р-ру 56 вес. ч. I в 800 об. ч. CH<sub>3</sub>COOH, нагретому до 70°, добавляют ~7 час. р-р 160 вес. ч. CrO<sub>3</sub> в 90 г воды и 800 об. ч. CH<sub>3</sub>COOH. Охлаждают р-р до 15° и добавляют 60 об. ч. CH<sub>3</sub>OH и 500 ч. воды. Р-р упаривают в вакууме до 1/3 объема, добавляют 1000 мл воды и снова упаривают до 500 об. ч., затем экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой и экстрагируют 2%-ным р-ром NaOH. Подкисляют щел. слой 10%-ной HCl, декантируют водн. слой, остаток промывают и кристаллизуют из смеси равных кол-в серного и петр. эфиров и затем из смеси CH<sub>3</sub>OH-вода. Получают 2-циано-2,6-диметил-6-(2-карбоксы-4-изопропилфенил)-циклогексанон (IV), т. пл. 156–158°. Из маточника после удаления р-рителя хроматографией на силикагеле [вымывают C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, затем 20000 об. ч. смеси этилацетат-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:19)] выделяют IV и 14000 об. ч. смеси этилацетат-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:4) выделяют 2-циано-2,6-диметил-6-(2-карбоксы-4-ацетофенил)-циклогексанон, т. пл. 187–188°. При взаимодействии IV с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> образуется метиловый эфир IV, т. пл. 130–131°. Этиловый эфир III и бутиловый эфир IV получают взаимодействием III и IV с соответствующим спиртом в присутствии конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Г. Молдованская

5Н438. Средство ухода за зубами. Weissenfluh Hans von Zahnpflegemittel. Швейц. пат. 341947, 15.12.59.—Патентуются средство для механич. очистки зубов, содержащее лемзу, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, или смесь этих в-в. Напр., зубная паста содержит (в %): CaCO<sub>3</sub> 35, BaSO<sub>4</sub> 3, CaF<sub>2</sub> 12,5, трагакант 0,5, глицерин 24, смазывающее средство 6, воду 19. Употребляется 1–2 раза в неделю.

Б. Рейнгад

5Н439. Усовершенствование косметических продуктов.—Perfectionnements aux compositions cosmétiques. [Jean Vernin]. Франц. пат. 1193117, 30.10.59.—В косметич. продукты (питательные кремы, пудру, румяна, средства для ухода за волосами и зубами, мыло и т. п.) вводят 0,1–20% смеси, содержащей 80 ч. воды и спирт. экстрактов сереек *Alnus glutinosa*, 10 ч. ацетата токоферола и 10 ч. пчелиного молочка. Пример. 10 г созревших, высушенных при 35° сереек, экстрагируют 48 час. эфиром при 20° для удаления липидов, обладающих аллергич. действием. Затем сереежки экстрагируют 2 раза порциями по 150 мл кипящего 92%-ного спирта в течение 20 мин. и еще 1 раз 96%-ным спиртом. Экстракты концентрируют, отгоняют спирт в вакууме при 50° до получения экстракта с консистенцией меда. После экстракции спиртом сереежки экстрагируют дистил. водой, содержащей 1% CHCl<sub>3</sub>, при 1° в течение 24 час. из расчета



200 мл воды на 100 г сережек. Водн. экстракт смешивают с конц. спирт. экстрактом, 10 г пчелиного молочка, 10 г ацетата токоферола и 50 г твина 20, хорошо перемешивают и прибавляют 80 г водн.-спирт. экстракта сережек. Полученную смесь вводят в косметич. продукты.

В. Красева

5Н440. Средство для завивки волос. Produit pour l'ondulation des cheveux. [Ernest-Jean Gavignet]. Франц. пат. 1213041, 28.03.60.—Раствор в-ва, размягчающего волосы, напр.  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$  (I) или  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$  растирают с синтетич. воском на основе цетилового и стеарилового спиртов, нетоксичным и инертным по отношению к р-ру указанных к-т, до получения пасты. Эту пасту упаковывают в тубы. Пример. 100 г нейтр. синтетич. воска при 80° растворяют в 300 мл дистил. воды, охлаждают при перемешивании до 60° и прибавляют 405 мл 18,5%-ного р-ра I, напр. в виде р-ра  $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$ , и добавляют воду до объема 1 л. При 35° в смесь вводят при перемешивании 50 мл водн. р-ра  $\text{NH}_4\text{OH}$  (22° Bé). Смесь растирают до полного охлаждения крема, добавив отдушку. Крем содержит 7,5% I, не вызывает раздражение, хорошо покрывает волосы и не выделяет в воздух больших кол-в  $\text{NH}_3$ .

В. Красева

5Н441. Способ перманентной завивки волос с помощью новых поверхностноактивных композиций и

способ приготовления этих композиций.— Procédé pour la mise en plis permanentée de cheveux au moyen de nouveaux composés tensio-actifs et procédé pour préparer ces composés. [Soc. Monsavon-l'Oréal]. Франц. пат. 1193289, 2.11.59.—Патентуется упрощенный метод перманентной завивки волос с помощью композиций, в состав которой входит восстановитель, придающий волосам необходимую пластичность, а также очищающий волосы, придающий им блеск и шелковистость. Катионоактивный детергент общей ф-лы  $\text{HSCN}(\text{R}')\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}'')(\text{R}''')$  (продукт взаимодействия з-вимол. кол-в меркаптана  $\text{HSCHR}'\text{COOH}$  и алкиленди-аминна  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}'')(\text{R}''')$ ), где А — Н или низший алкил,  $\text{R}'$  — Н или алкил с  $\leq 6$  атомами С,  $\text{R}''$  — низший алкил, один из радикалов  $\text{R}$  и  $\text{R}'''$  — Н или низший алкил, а другой — жирный гидрофобный остаток с 8—24 атомами С). Применение названного продукта исключает обычную предварительную обработку волос, а также использование р-ра нейтрализатора, так как восстановление разрушенных дисульфидных связей кератина волос осуществляется во время сушки кислородом воздуха. Приведены примеры. М. Боярская

См. также: Эфирные масла растений из различных областей страны 5С716

Рефе

СИН  
Редак

5П1.  
meric  
442 (а  
на ко  
31 ма  
цифич  
лизате  
ты, с  
олефи  
мий в

5П2.  
Kunst  
703—  
пласт  
сельд  
5П3.  
ничес  
Fle u  
caniqu  
plasti  
1299  
5П4.  
мени  
Bar  
rials  
Estab  
данн  
рафр  
найде  
дены

5П5.  
в по  
da o,  
«Роб  
745—  
ние л  
ацете  
эмул  
лиз  
эмул  
р-ри  
р-ра  
5П  
рола

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

## IX

Рефераты 5П1—5Р83

№ 5

10 марта 1961 г.

### П. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы А. А. Жданов, Н. С. Левкина, В. И. Пахомов,  
П. Я. Френкель

**5П1.** Прогресс в области полимеров. Gee G. Polymeric progress. «Nature (Engl.)», 1960, 186, № 4723, 441—442 (англ.).—Краткий обзор докладов, представленных на конференции в Институте пластмасс (Лондон) 30—31 марта 1960 г. Темы докладов: механизм стереоспецифич. полимеризации, свойства и применение катализаторов Циглера, полиформальдегид, поликарбонаты, связь между структурой и физ. свойствами полиолефинов, полиэпентиды, влияние развития нефтехимии на пром-сть пластмасс, термостойкие пластмассы.

В. Гельперина

**5П2.** Изделия из пластмасс. Escales Erich. Kunststoff-Erzeugnisse. «Kunststoffe», 1959, 49, № 12, 703—708 (нем.).—Обзор промышленных изделий из пластмасс на выставке синтетич. материалов в Дюссельдорфе в 1959 г.

А. Семенов

**5П3.** Графическое изображение и сравнение механических свойств металлов и пластических масс. Fleury R. de. Transposition et caractéristiques mécaniques comparées des matériaux métalliques et des plastiques. «Offic. matières plast.», 1959, 6, № 65, 1293—1299 (франц.).

**5П4.** Проницаемость некоторых пластиков по отношению к водороду, гелию, азоту, кислороду и аргону. Barton R. S. The permeability of some plastic materials to H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar. Atomic Energy Res. Establ., 1960, № M 599, ii, 6 pp., ill. (англ.).—Приведены данные по газопроницаемости полиэтилена, политетрафторэтилена, полиметилметакрилата, нейлона 34, нейлона 54, поливинилтолуола, полистирола. Приведены описание установки и методики испытаний.

Э. Т.

**5П5.** Определение ароматических пластификаторов в поливинилацетатных дисперсиях. Hayashi Sadao, Yamamoto Shoji, Motoyama Takuhiko. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1959, 16, № 176, 745—748 (японск.; рез. англ.).—Рассмотрено определение некоторых ароматич. пластификаторов в поливинилацетатных эмульсиях, в которых применен в качестве эмульгатора поливинилловый спирт. Для качеств. анализа используют ИК-спектры пленки, полученной из эмульсии, а также хим. анализа экстракта пленки в р-рителе. Для колич. анализа используют УФ-спектр р-ра эмульсии в водн. CH<sub>3</sub>OH.

Резюме авторов

**5П6.** Полярографический метод определения стирола в полиэфирных смолах. Ayres William M.,

Whitnack Gerald C. Polarographic determination of styrene monomer in polyester resins. «Analyt. Chem.», 1960, 32, № 3, 358—360 (англ.).—Разработан быстрый полярографич. метод определения стирола в полиэфирных смолах с точностью 0,5%. Для определения берут 250—500 мг исследуемой смолы, смешивают с 50 мл 95%-ного этилового спирта в колбе емк. 100 мл, смесь взбалтывают в течение 1 часа, после чего добавляют 95%-ный этиловый спирт до метки. 5 мл смеси вносят в мензурку полярографа, содержащую 10 мл 95%-ного этилового спирта и 5 мл 0,1 М р-ра хлористого тетрабутиламмония. Р-р перемешивают, помещают под ртутный электрод и проводят измерение при напряжении от —2 до —2,8 в. Присутствие эфиров фталевой к-ты, малеинового ангидрида и кислорода не мешает определению стирола.

З. Михайлова

**5П7.** Измерение текучести термореактивных прессматериалов. Ito Katsuhiko. Measurement of the flow of thermosetting molding compound. «J. Appl. Polymer. Sci.», 1959, 2, № 6, 322—327 (англ.; рез. франц., нем.).—Проведено измерение текучести термореактивных материалов на экструзионном реометре. Для исследования применяли пресскомпозиции на основе асбестового наполнителя и аллилового полиэфира (ненасыщ. алкидная смола, содержащая мономер диаллилфталата) с целью избежания выделения летучих, неизбежных при отверждении других термореактивных материалов. Диаметр отверстия в реометре для выдавливания и его длина равнялись 1 мм. Таблетированный образец испытываемого материала имел высоту и диам. 10 мм. В результате исследований различных факторов (т-ры, наполнителей, кол-ва наполнителей и др.), влияющих на текучесть термореактивных материалов в процессе отверждения, установлены оптимальные условия испытаний термореактивных материалов. Отмечено, что кривые течения термореактивных материалов являются более сложными, чем для термопластичных материалов, но позволяют оценить различные термореактивные прессматериалы.

В. Лапшин

**5П8.** Ползучесть тензометрических датчиков. Rohrbach Christof, Czaika Norbert. Das Kriechen von Dehnungsmeßstreifen als rheologisches Problem. «Materialprüfung», 1960, 2, № 3, 98—105 (нем.; рез. англ., франц.).—Рассмотрены вопросы, связанные с ползучестью тензометрич. датчиков (ТД), служащих для измерения деформаций и напряжений. Показано, что основной причиной ползучести является склонность к ползучести материала основания ТД и клея, применяемого для приклеивания ТД к испытываемой детали. Описаны аппаратура и результаты определения

температурной зависимости модуля упругости применяемого клея и материала основания ТД. Показано, что ТД могут быть (в определенных пределах) применены для измерения ползучести стали, а также пластич. масс.

И. Беркович

**5П9.** Новое измерительное устройство для испытания прочностных свойств. Epprecht A. G. Neue Hilfsmittel zur Festigkeitsprüfung. «Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1960, 26, № 2, 55—59 (нем.; рез. франц., англ.).—Описана новая испытательная машина Drage-Multitest, позволяющая проводить на ней испытания прочностных свойств пластмасс при постоянной скорости деформации и постоянной т-ре образцов (поддерживаемой с помощью спец. термостата); применяемый датчик малых смещений позволяет замерять незначительные деформации образцов. Приведены результаты испытаний прочностных свойств пластмасс на данной машине при различных условиях.

И. Беркович

**5П10.** Стабилизация полиолефинов против разрушения под действием тепла, света и кислорода. Левин П. И. «Пласт. массы», 1960, № 7, 9—15.—Обзор. На основании литературных данных рассмотрены наиболее эффективные ингибиторы окисления (типа производных фенола) и светостабилизаторы. Кратко рассмотрен механизм их действия. Библ. 36 назв.

Э. Т.

**5П11.** Полимеризация  $\alpha$ -олефинов в присутствии твердых катализаторов. Часть I. Влияние кислорода на процесс полимеризации этилена в присутствии хромового катализатора. Dahlig Włodzimierz, Benbenek Stanisław, Deczkowski Bogdan. Polimeryzacja  $\alpha$ -olefin w obecności stałych katalizatorów. I. Wpływ tlenu na polimeryzację w obecności katalizatora chromowego. «Przem. chem.», 1960, 39, № 3, 167—169 (польск.; рез. русск., англ.).—Осуществлена полимеризация этилена в присутствии катализатора (КТ), содержащего частично восстановленную трехокись хрома на алюмосиликатном носителе (90%  $\text{SiO}_2$  и 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержание хрома в КТ после его активации в течение 3 час. в токе воздуха, азота или водорода составляло ~4,6%. Полимеризацию проводили в автоклаве из кислотоупорной стали емк. 750 мл, обогреваемом парафиновым маслом, при 133—135° и давл. 20 атм в течение 3,5 час. В качестве р-телей использовали бензиновую фракцию с т. кип. 50—73°. Установлено, что максимум выход полимера наблюдается при наличии КТ, активированного в токе азота; активация воздухом придает КТ среднюю активность; активация водородом дает отрицательные результаты. Обнаружено ингибирующее действие кислорода на процесс полимеризации этилена. При увеличении содержания кислорода в этилене с 0,001 до 0,083% выход полиэтилена уменьшается с 2,1 до 0,7 г на 1 г КТ. При этом мол. вес полиэтилена уменьшается с 75 000 до 31 000.

Л. Седов

**5П12.** Сравнительная оценка методов производства полиэтилена, его свойства и области применения. Егоров Н. М., Архипова З. В., Веселовская Е. В., Левина А. А., Семенова А. С., Андреева И. Н. «Тр. по химии и хим. технол. (Горький)», 1960, вып. 1, 150—161.—Обзорная статья. Рассмотрены основные особенности и закономерности трех промышленных методов получения полиэтилена: при высоком давлении, при низком давлении с применением металлоорганич. соединений и при низком давлении с применением окислов металлов. Выявлены основные различия между свойствами полиэтилена, получаемого различными методами, и указаны области его применения.

Э. Т.

**5П13.** Некоторые новейшие достижения в области полиэтилена высокой плотности. Moxey Patrick. Some recent developments in high density polyethylene. «Brit. Packer», 1960, 22, № 4, 259, 263, 265, 267, 269 (англ.).—Описано применение полиэтилена высокой

плотности для изготовления тары для транспортировки и хранения detergentов, агрессивных ж-в, красок, р-ров фотопроизводителей, пищевых продуктов, лекарств и т. п. Тара может быть изготовлена в виде коробов, тюбиков, бутылок различной емкости, а также в виде мешков из пленки.

В. Гельперина

**5П14.** Исследование структуры полиэтилена и поливинилхлорида методом инфракрасной спектроскопии. Góralczyk A., Olszewska J., Kujański A., Zawislowski Z. Badania polietylenu i polichloroku winylu w podczerwieni metodą proszków prasowanych. «Tworzywa — Guma — Lakier», 1960, 5, № 5, 145—147 (польск.; рез. англ., русск.).—Для сравнения структуры полиэтилена и поливинилхлорида польского производства с образцами зарубежного произ-ва применен способ ИФ-спектроскопии образцов, полученных пресованием 1%-ной смеси полимера с бромидом калия.

Д. Филиппенко

**5П15.** Применение полиэтилена низкого давления для упаковочных целей. Dahlig Włodzimierz, Jaszcwiski Artur. Polietylen niskociśnieniowy jako materiał opakowaniowy. «Opakowanie», 1960, 6, № 1, 9—12 (польск.; рез. англ.).—Обзор. Рассмотрены методы получения и переработки, структура, свойства и области применения полиэтилена. Кратко освещены возможности применения полиэтилена для упаковки разнообразных материалов (краски, инсектофунгициды, удобрения), минер. масел, кислых и щел. р-ров, пищевых продуктов (мясо, рыба, молоко, сметана, сыр, овощные соки, соусы и т. д.), фармацевтич. препаратов и других материалов.

Л. Седов

**5П16.** Применение пленок из полиэтилена для изоляции подземных галлерей. Corra-Zuccari G. Imperméabilisation de galeries souterraines par un voile de polyéthylène. «Ind. plast. mod.», 1959, 11, № 11, 18—20 (франц.).—Подземные галереи изолировали от влаги полиэтиленовыми пленками толщиной 0,1 мм. Пленки сваривали в струе горячего воздуха. Дана принципиальная схема сварочного агрегата.

А. Семенов

**5П17.** О некоторых термических свойствах полипропилена. Толчинский И. М., Нечитайло Н. А., Топчиев А. В. «Пласт. массы», 1960, № 7, 3—8.—Для изучения термич. свойств полипропилена (ПП) применен дифференциально-термич. метод. Исследовали т-ру и тепловой эффект плавления (кристаллизация) ПП в зависимости от содержания в нем аморфной фракции. Образцы ПП синтезировали на основе пропан-пропиленовой фракции газа. Приведено описание установок и методики исследования образцов ПП различного мол. веса и различной степени кристалличности. Приведены полученные кривые нагревания и охлаждения ПП, кривая зависимости между степенью кристалличности и величинами тепловых эффектов ПП, а также рентгенограмма одного из образцов ПП.

Э. Т.

**5П18.** Завод по производству полистирола фирмы Monsanto-Boussais во Франции.—L'usine de polystyrène de la Société Monsanto-Boussais. «Ind. plast. mod.», 1959, 11, № 11, 2—7 (франц.).—Кратко описаны перспективы развития предприятия и технологии произ-ва полистирола. Приведены выпускаемые и подготовленные к произ-ву марки полистирола.

А. Семенов

**5П19.** Применение и переработка ориентированных пленок и листов из полистирола. Симидзу Такудзи. «Дакос како, Resin Finish. and Applic.», 1959, 8, № 11, 603—607 (японск.).—До последнего времени пленки и листы из полистирола изготавливали ориентированными в одном направлении. Комп. «Плакс» (США) разработала метод получения пленочных и листовых материалов из полистирола (толщ. 0,025—0,5 мм), ориентированных в двух направлениях. Листовые и пленочные материалы, дукуюсо ориентированные, отличаются более высокими показателями по механич. прочности, прозрачности и другим свойствам



и перерабатываются различными методами, в том числе вакуум-формованием. Приведены основные характеристики двуслоно ориентированных материалов и описаны методы их переработки.

**В. Иоффе**  
**5П20.** Исследование стабилизации поливинилхлорида. Сообщение I. Стабилизирующее действие эпоксидных смол. Данюшевский А. С., Фролова З. Н. «Пласт. массы», 1960, № 7, 43—45. — Исследовано стабилизирующее действие эпоксидных смол (ЭС) (марок ЭД-5, ЭД-6, 5Н и др.) в различных дозировках на эффект стабилизации поливинилхлорида (ПВХ), особенно при совместном введении ЭС с другими стабилизаторами (напр., стеаратами металлов). Установлено: ЭС, вводимые вместе со стеаратом Pb, повышают термостабильность и термостойкость композиций и в значительной степени задерживают старение материалов на основе ПВХ. Из исследованных ЭС лучшим стабилизатором ПВХ является смола марки 5Н. Э. Т.

**5П21.** Испытания непластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена и полистирола на прочность при растяжении на образцах с надрезом. Nakagawa Yuzo, Okuda Satoshi, Motonaga Kenji. «Дайриб сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater.», 1959, 8, № 74, 873—882 (японск.; рез. англ.). — Описаны сравнительные испытания на прочность при растяжении надрезанных и ненадрезанных образцов, проведенные на непластифицированном поливинилхлориде, полиэтилене (ПЭ) высокого и низкого давления и ударопрочном полистироле (ПС). Установлено, что образцы поливинилхлорида, ПЭ низкого давления и ПС, вырезанные перпендикулярно направлению экструзии, обнаруживают заметное снижение прочности при низкой т-ре, а образцы ПЭ высокого давления и ПС, вырезанные параллельно направлению экструзии, не проявляют такого снижения прочности, несмотря на очень острый надрез. Сделан вывод, что два последних материала пригодны для эксплуатации при низкой температуре. М. Гурарий

**5П22.** Изучение остаточных напряжений поливинилхлорида. III. Зависимость между удельным весом и остаточными напряжениями. IV. Восстановление остаточных напряжений при нагревании. V. Влияние остаточных напряжений на механическую прочность. Hosoda K. «Нихон гому кейкай, J. Soc. Rubber Ind., Japan», 1959, 32, № 12, 955—962, 963—976, 1029; 1960, 33, № 1, 21—28, 79 (японск.; рез. англ.). — III. Исследована зависимость между уд. весом и остаточными напряжениями (ОН) листовых материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) и выяснено влияние пластификаторов и т-ры обработки. Предполагается, что существуют два превращения во внутренней структуре композиций ПВХ, из которых одно увеличивает, а другое уменьшает уд. вес. Первое превращение образует плотную структуру за счет ориентации и кристаллизации, второе образует микропустоты. Нагревание способствует образованию компактной структуры и предотвращает образование микропустот. Пластификаторы действуют подобно нагреванию, но их влияние ограничено пространственными препятствиями.

IV. Путем наблюдения процесса восстановления ОН листов ПВХ при нагревании показано, что ОН сохраняется за счет вторичных связей и что при большей степени растяжения, высоких т-рах и длительной выдержке ОН, вызывающие кристаллизацию, становятся большими и стабильными, тогда как ОН, сохраняющиеся за счет связей, вызывающих явления стеклования, становятся малыми и нестабильными. ОН, сохраняющиеся за счет кристаллизации, названы напряжениями кристаллизации, а напряжения, сохраняющиеся за счет вторичных связей, названы «замерзшими» напряжениями.

V. Рассмотрено влияние ОН на механич. прочность. На механич. прочность оказывают влияние образование микропустот при растяжении ПВХ и изменения

в его структуре, связанные с ориентацией молекул ПВХ. Результаты экспериментов указывают, что чем больше размер микропустот, тем ниже прочность и чем меньше размер микропустот, тем больше удлинение.

**В. Лашин**  
**5П23.** Новые пути испытания способности поливинилхлорида к образованию пласт. Böhm F., Müller K. Neue Wege zur Prüfung von Polyvinylchlorid auf Verarbeitbarkeit. «Plaste und Kautschuk», 1960, 7, № 3, 124—127, 129 (нем.; рез. франц., англ., русск.). — Приведены результаты исследования влияния способов получения поливинилхлорида (ПХВ) (состояние поверхности частиц), различных фракций с определенным размером частиц, а также смеси фракций с крупными и мелкими частицами на стабильность дисперсий ПХВ — пластификатор. Исследовали смеси ПХВ Шкопау с диоктилфталатом (ДОФ) в соотношении 60:40. При этом определяли изменение коэф. преломления и «значения капиллярности» смеси во времени. Показано, что более низкая т-ра высушивания ПХВ в аппарате Nubilos (125°) способствует лучшему набуханию его в ДОФ и что фракции ПХВ с крупными частицами набухают медленней фракций с меньшими размерами частиц. Приведены коэф. преломления и «значения капиллярности», характеризующие способность ПХВ к пастообразованию. Указано, что для хорошего пастообразования содержание в полимере фракций с размером частиц > 60 м не должно превышать 12%.

**И. Берковиц**  
**5П24.** Применение труб, изготовленных из непластифицированного поливинилхлорида, для водоснабжения. Wells D. M. Uses of unplasticized p.v.c. pipe for water supply. «Brit. Plast.», 1960, 33, № 3, 104—107 (англ.). — Рассмотрены вопросы о внедрении и эксплуатации в Англии подводящих труб из поливинилхлорида и их преимуществ и недостатки в сопоставлении с трубами из полиэтилена. М. Гурарий

**5П25.** Старение пленки из поливинилхлоридного пластика, применяемого в строительстве. Hošek Jiří. Stárnutí fólií z měkčeného PVC, používaných ve stavebnictví k izolačním účelům. «Kaučuk a plast. hmoty», 1959, № 8, 289—290 (чешск.). — Исследована возможность применения поливинилхлоридной пленки в строительстве в качестве изоляционного материала. Для изучения старения куски пленки размером 110 × 110 см и толщиной 0,6 мм закрепляли на деревянной доске. Часть досок ставили под углом 45°, другую оставляли в горизонтальном положении и защищали бетонной плитой толщиной 4 см. Пленку применяли также на опытных стройках. Исследования показали, что физ.-мех. свойства незащищенной пленки изменяются в такой степени, что применение ее становится невозможным; физ.-мех. свойства пленки, защищенной бетоном (в опытных и производственных условиях), изменяются в незначительной степени. Д. Филиппенко

**5П26.** Мовилит (поливинилацетат), его развитие и значение. Koch Heinrich. Die Entwicklung und Bedeutung von MOWILITH. «Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 1, 44—46 (нем.). — Описано сырье, применяемое для произ-ва поливинилацетата (ПВА), выпускаемого в виде вязкой смолы и используемого для изготовления поливинилового спирта и поливинилбутираля и для произ-ва лаков и клеев, а также в виде водн. эмульсий из ПВА, находящихся все большее применение. Пленки и покрытия из ПВА отличаются высокой светостойкостью. Указано на возможность широкого варьирования свойств эмульсий из ПВА путем изменения условий полимеризации, применения пластификаторов, сополимеров и т. п. И. Берковиц

**5П27.** Применение мовилита в строительном деле. Ebigt Joachim. MOWILITH in Bauwesen. «Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 1, 48—50 (нем.). — Краткий обзор применения эмульсий из поливинилацетата

(ПВА) на отдельных этапах строительства зданий. Эмульсии из ПВА находят все большее применение в качестве добавки к цементным и известковым р-рам, применяемым при возведении стен и для изготовления каменных полов зданий, в качестве связующих спец. мастик для настила полов, добавки к р-рам для внутренней и наружной штукатурки, клеящих составов для приклеивания плиток (керамич. и из пластмасс) к стенам в кухнях и ванных комнатах и т. п. Добавление эмульсий из ПВА к цементным р-рам повышает их адгезию, увеличивает прочность и стабильность. Указано, что в последнее время разработан метод изготовления порошкообразного ПВА, пригодного для применения вместо эмульсии. И. Беркович

5П28. Новые примеры применения мовилита. Jeckel Peter. Weitere Beispiele für die vielseitige Anwendung von MOWILITH. «Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 1, 50—51 (нем.).—Дан краткий обзор некоторых областей применения поливинилацетата (ПВА) в виде р-ра или водн. эмульсии, напр., тепло- и звукоизоляционные материалы на основе стеклянных, шлаковых и базальтовых волокон, пропитанных эмульсией из ПВА, прессида из целлюлозы, пропитанной эмульсией из ПВА, ашпратура для текстильных материалов и др. Разработана спец. марка эмульсии из ПВА, пригодной для склеивания поливинилхлоридных пленок с некоторыми материалами. И. Беркович

5П29. Получение уксуснокислого натрия из отходов производства поливинилацетата. Тер-Аколов К. Д. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-т техн. экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 3(15), 61—62.—Предложен новый способ получения безводн. уксуснокислого натрия из отходов произ-ва поливинилацетата. Отгон [смесь метанола (I), ацетальдегида, метилацетата (II) и воды] обрабатывают 40%-ным р-ром бисульфита натрия для связывания ацетальдегида; затем обработанный отгон подвергают ректификации, при которой отгоняют I и II. Полученную смесь I и II обрабатывают твердым каустиком, после чего отгоняют I; в остатке получается сухой ацетат натрия. I ректифицируют и возвращают в произ-во. Приведена схема получения ацетата натрия. Т. Ренард

5П30. О термическом старении пластмасс, особенно эпиксидных смол. Eichenberger W. Über die thermische Alterung von Kunststoffen, insbesondere von Epoxiharzen. «Kunststoffe-Plast», 1960, 7, № 1, 5—22 (нем.).—Рассмотрены вопросы, связанные с изменением свойств пластмасс и изделий из них в результате термич. воздействия [дополнительная усадка ( $\Delta V$ ) и потеря в весе]. По германским стандартам под дополнительной (последующей) У понимают разницу между размерами изделий через сутки после изготовления и через 200 час. хранения при соответствующей т-ре. Подробно обсуждены причины У и потерь в весе изделий из термореактивных и термопластичных материалов, а также практич. значение этих явлений в процессе эксплуатации изделий. Приведен обширный литературный обзор (библ. 166 назв.) исследований, проведенных различными авторами (до 1957 г.) по вопросу линейной У и потерь в весе образцов большого ассортимента пластмасс в результате термич. воздействия. И. Беркович

5П31. Образование полиамидных смол из капролактама, диаминных и дикарбоновых кислот. Шпитальский А. С., Шпитальский М. А., Харит Я. А., «Хим. волокна», 1960, № 3, 13—14.—Исследован механизм образования полиамидных смол из капролактама, диаминных и дикарбоновых к-т. Установлены активаторы, вызывающие р-ции полимеризационного и поликонденсационного характера. Т. Ренард

5П32. Достижения в области производства меламина и меламиновых смол. Коэда Кикую. «Дзюси

како, Resin Finish. and Applic», 1960, 9, № 3, 113—120 (японск.).—Обзор. Библ. 33 назв. Э. Т.

5П33. Полиэфирные смолы и слоистые пластики на их основе. Kłosowska Z. Zywice i laminaty poliestrowe, «Chemik», 1960, 13, № 7—8, 292—297 (польск.).—Приведены данные по развитию произ-ва полиэфирных смол за рубежом и планируемому развитию произ-ва их в ПНР. Даны общие характеристики стеклопластиков, прессматериалов, лаков и литевых смол на их основе, физ.-мех. и электр. свойства смол марки «Полималь» польского произ-ва и рекомендации по технологии их переработки. Д. Филиппенко

5П34. Роль перекисей в процессе отверждения полиэфирных смол и их влияние на физические свойства армированных пластмасс. Часть 1. Cywinski J. W. The role of peroxides in curing polyester resins and their influence on the physical properties of reinforced plastics. Part 1. Theoretical considerations. «Reinforced Plast.», 1960, 4, № 6, 10—15 (англ.).—Даны основные понятия о важнейших показателях, характеризующих органич. перекиси (ОП) с точки зрения их иницирующей способности в процессе отверждения ненасыщ. полиэфирных смол (т-ра разложения, скорость разложения, время полураспада, критич. т-ра, содержание активного кислорода). В зависимости от характера экзотермич. кривых исследованные ОП систематизированы в несколько групп. Показаны результаты определения критич. т-р для ряда ОП при использовании их в качестве инициаторов полимеризации полиэфирных смол. Исследование критич. т-р ОП проводили в соответствии с методом S.P.I. для определения времени желатинизации смол, с тем отличием, что испытание осуществляли при различных т-рах в пределах от 50 до 120° с температурным интервалом в 10°. Кратко описана методика испытаний по методу S.P.I. Приведены данные об активности ОП в процессе отверждения, основанные на определении т-ры, при которой желатинизация полиэфирных смол осуществляется за 15 мин. (начало части 1 см. РР-Хим. 1960, № 21, 86764). З. Михайлова

5П35. Пентон.—Penton: nuevo polímero termoplástico. «Rev. plást.», 1960, 11, № 61, 45—47 (исп.).—Пентон является термопластичным полимером и имеет предел прочности ( $\kappa/\text{см}^2$ ) при растяжении 422 (при 100° 246), при изгибе 350, при сжатии 620 и водопоглощение 0,01%. Пентон обладает высокой размерной стабильностью, сохраняющейся и при значительных изменениях т-ры (литевое изделие diam. 76 мм, нагретое до 150° в течение 20 мин. изменяет размеры только на 0,025 мм). Пентон после 1 года экспозиции в естественных условиях сохраняет исходные пределы прочности при растяжении и твердость, но удлинение (до испытанной составляло 60—160%, а при 100° 200—250%) значительно понижается. Пентон перерабатывают на литевых машинах с цилиндром из обычной стали при т-ре 190—240° с циклом формования от 20 (при толщине стенки изделия 1,6 мм) до 80 сек (при толщине стенки 6,4—12,8 мм). При переработке пентона экструзией (т-ра от 182 до 232°) можно без затруднений получать профильные изделия и трубы с толщиной стенок 0,07—0,127 мм (с разнотолщиностью до 0,025 мм), внутренним diam. 9,53 мм и наружным diam. 19 мм. Л. Песня

5П36. Современное состояние и перспективы развития производства кремнийорганических полимеров. Momono Kiyoshi, Ariga Kinzi. «Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan», 1960, 18, № 7, 506—510 (японск.).—Обзорная статья по силиконовым пластикам, каучукам и маслам. Э. Т.

5П37. Кремнийорганические полимеры. Oslander R. Die Silikone. «Wärme-Luft- und Gesundheits-techn.», 1960, 12, № 4, 87—90 (нем.).—Кратко рассмотрены методы получения, свойства и применение кремнийорганич. полимеров. В. Гельперина

5П38. масс. И. в. И. техн.-э. мин» терис. шка К. лотекс и диэл. ханит. 5П39. lymers «Rubber 166 (ad. mentoo

5П40. пластм. Saccha 10, № неоср. честве. смол в ния в и лим. чения ла и д. нит, с. ПМ много. ной к

5П41. форма. бильн. raku d. Indust (япон. разл. форма. бильн. рения. фу ил. дован. веса, дит при рение. более. Дано предп. зирув. ИК-т. плотн. 5П42. вого für d. № 12 ноль. прим. меха. или г. 5П43. бетон. 46—4 из п. го — кол-в. теля). 2—3 дики. ракт. 5П44. стве. rick

5П38. Новые виды кремнийорганических пластмасс. Изюмов Б. Д., Пахомов В. И. Панфилов И. М. «Вестн. техн. и экон. информ. Н.-и. ин-та техн.-экон. исслед. Гос. ком-та Сов. Мин. СССР по химии», 1959, № 3(15), 3—6.—Приведена краткая характеристика кремнийорганич. соединений: пресспорошка КМК-9, прессматериалов КМК-218, КМС-9 и стеклотекстолита СКП-9 (технологич., физ.-хим., физ.-мех. и диэлектрич. свойства, изменение диэлектрич. и механич. характеристик от т-ры). Т. Ренард

5П39. Полимеры будущего. Baldwin Peter. *Polymers of the future. New combinations of qualities.* («Rubber J. and Internal Plast.», 1960, 138, № 5, 164, 166 (англ.).—Краткий обзор строения и свойств элементоорганич. полимеров, содержащих В, N, S, P и Si. В. Гельперина

5П40. Применение сахарозы в промышленности пластмасс. Wirner H. Ueber die Verwendung von Saccharose in der Plastikindustrie. «Z. Zuckerind.», 1960, 10, № 3, 136—138 (нем.).—Дан краткий обзор способов непосредственного использования сахарозы (I) в качестве исходного продукта для изготовления синтетич. смол и пластмасс (ПМ). Приведены пути использования в пром-сти ПМ продуктов окисления I (молочная и лимонная к-ты и т. п.) в качестве сырья для получения алкидных смол, пластификаторов, акрилонитрила и др., а также продуктов ее восстановления (маннит, сорбит). Указано, что применение I в пром-сти ПМ может быть экономически целесообразным при многократном увеличении произ-ва молочной, лимонной к-т и других продуктов. Библи. 24 назв.

И. Беркович  
5П41. Влияние предварительной обработки фенолформальдегидных прессматериалов на размерную стабильность изделий. Sakura Takehisa. «Kōgō Kagaku zasshi, Kogyo Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 3, 442—445, A 22 (японск.; рез. англ.).—Проведено сравнение влияния различных методов предварительной обработки фенолформальдегидных прессматериалов на размерную стабильность путем замера линейной усадки или расширения прессизделий при высушивании их в термощкафу или при погружении в воду. Одновременно исследована зависимость линейных размеров от изменения веса, которая показала, что усадка изделия происходит при удалении летучих в процессе сушки, а расширение — при набухании в воде. Установлено, что наиболее эффективным методом является ИК-нагрев. Дано объяснение действия ИК-нагрева на основании предположения, что при этом прессматериал активизируется за счет поглощения полос ОН воды вблизи ИК-лучей, вследствие чего при прессовании образуется плотная структура. М. Гурарий

5П42. Оснастка из пластмасс для обработки листового металла. Reinsch H. H. *Kunststoff-Werkzeuge für die Blechumformung. «Luftfahrttechnik»*, 1959, 5, № 12, 415 (нем.).—Дана краткая характеристика фенольных, полиэфирных, эпоксидных и других смол, применяемых для изготовления оснастки. Приведены механич. свойства композиций, содержащих органич. или неорганич. наполнители. А. Семенов

5П43. Промышленное освоение изделий из пластбетона. Итинский В. И. «Пласт. массы», 1960, № 6, 46—47.—Разработана технология получения изделий из пластбетона [изготовленного на основе связующего — фурфуролацетонного мономера марки «ФА» в кол-ве 10—12% от веса заполнителя (минер. наполнители) и отвердителя (к-ты, сульфокислоты и др.)—2—3%] в промышленном масштабе. Приведены методы изготовления отдельных изделий, их технич. характеристики и испытания. Т. Ренард

5П44. Применение териленового волокна в качестве армирующего материала для пластмасс. Garrick Paul. *Terylene als Kunststoffverstärkung.*

«Kunststoff-Rundschau», 1960, 7, № 2, 113 (нем.).—Эпоксидные и ненасыщ. полиэфирные смолы, упрочненные вместо стеклянных волокон синтетич. (напр., териленовыми), обладают не только высокими прочностными свойствами, но и, в отличие от стеклопластиков, достаточной устойчивостью к истиранию, хим. стойкостью и водостойкостью. Пластики на основе териленового волокна применяют для изготовления колпаков самолетных радарных установок, в качестве слоистых материалов в электротехнике, для изготовления защитных шлемов, поверхностных защитных слоев стеклопластиков, корпусов судов и др.

И. Беркович  
5П45. О производстве армирующих материалов для стеклопластиков. Черняк М. Г. «Пласт. массы», 1960, № 6, 51—53.—Рассмотрены задачи по увеличению выпуска качественных стекловолокнистых армирующих материалов для стеклопластиков, пути усовершенствования произ-ва стекловолокна и кратко описаны работы по получению стеклопластиков.

Т. Ренард  
5П46. Армированные пластики. Flavell W. Redfearn G. L. *Reinforced plastics—some recent developments.* («Fibres and Plast.», 1960, 21, № 4 102—103 (англ.).—Кратко описаны: применение стеклошпек, волокна из сизаля и терилена в качестве наполнителей для армированных пластиков; методы переработки (контактный метод, напыление); новые виды связующих — полиэфирные смолы, полученные с применением изофталевой к-ты, и смолы бутадienstирольного типа. В настоящее время в Великобритании 30% полиэфирных стеклопластиков выпускают в виде рифленых листов; 16% используется в судостроении, 12% в авиационной пром-сти и ~5% в хим. промышленности. З. Михайлова

5П47. Свойства стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Królikowski Wacław. *Własności laminatów poliestrowych wzmocnionych włóknem szklanym.* («Tworzywa — Guma — Lakiery», 1959, 4, № 8—9, 250—256 (польск.; рез. русск., англ.).—Исследована механич. прочность (ПР) стеклопластиков (СП), изготовленных контактным методом из полиэфирных смол LM польского произ-ва и Setarol 3001 голландского произ-ва и различных стеклянных наполнителей (НП): стеклотканей различного переплетения без аспиретуры и со спец. замасливателем и стекломата, обработанного «силаном». Найдено, что исследованные СП имеют максим. ПР на растяжение и изгиб при 50%-ном содержании стеклянного НП при использовании тканей и ~40%-ном — при использовании матов. НП с меньшим диаметром элементарного волокна обеспечивают более высокую ПР. Исследовано также влияние термообработки на ПР и водостойкость СП. Показано, что после пребывания в воде в течение 90—96 суток образцов, не подвергавшихся термообработке, их ПР при изгибе снижается на 20—25% (стекловолокно обработано «силаном») и на 30% (без аспиретуры); в то же время ПР образцов, выдержанных в течение 16 час. при 75°, снижается после выдержки в воде соответственно на 6 и 22%. После 2-часового кипячения в воде ПР при растяжении СП на основе смолы Polimal 103 и сатиновой стеклоткани ST-14 польского произ-ва уменьшается на ~7%.

Л. Седов  
5П48. Сравнение свойств полиэфирных и эпоксидных связующих, применяемых для армированных пластиков. Vaughan L. H. *A comparison of polyester and epoxide resins in reinforced plastics.* («Brit. Plast.», 1960, 33, № 4, 150—153 (англ.).—Рассмотрены общие требования, предъявляемые к связующим, и основные направления в области синтеза и переработки полиэфирных смол (ПС) и эпоксидных смол (ЭС) (создание новых типов ПС с повышенной огнестой-



костью, исследование возможностей снижения стоимости смол, синтез новых отвердителей для ЭС, разработка усовершенствованной технологии для переработки ЭС и т. д.). При сравнении неармированных смол найдено, что свойства ЭС в отличие от свойств ПС в значительной степени зависят от отверждающей системы; механич. прочность ЭС, особенно смол, отверждаемых в течение длительного времени при высоких т-рах, как правило выше. Прочностные показатели стеклопластиков (СП) на основе ПС и ЭС холодного отверждения аналогичны, в то время как теплоустойчивость СП на основе ЭС ниже. Максим. показатели прочности и теплоустойчивости СП обеспечиваются ЭС горячего отверждения. Ползучесть СП со связующими из ПС и ЭС примерно одинакова; установившаяся прочность СП на основе некоторых типов ЭС существенно выше. ПС легче перерабатываются и более дешевы, но уступают ЭС в стабильности размеров изделий и стойкости к действию щелочей.

З. Михайлова  
5П49. Лодки из пластмасс. Bigler H. P. Boote aus Kunststoff. «Schweiz. techn. Z.», 1960, 57, № 10, 186—188 (нем.; реф. франц.).—Приведены цифры, характеризующие рост произ-ва в США лодок (с подвесным мотором) из стеклопластиков (СП) на основе ненасыщ. полиэфирных смол, отверждаемых как при комнатной, так и при повышенной т-ре, за период с 1953 по 1959 гг., достигшего в 1959 г. 30% от общего произ-ва лодок с подвесным мотором. Лодки из СП изготавливают методом контактного формования или методом напыления рубленого стеклянного волокна и связующего. Приведены общие сведения о механич. свойствах СП и о физиологич. вредности некоторых компонентов СП (стирола, отвердителей) и мерах по обеспечению безопасности работы с ними.

И. Беркович  
5П50. Технический прогресс в области оборудования для переработки термопластов. Schneider Edward. Postępy techniczny w dziedzinie urządzeń dla przetwórstwa tworzyw termoplastycznych, «Chemik», 1960, 13, № 7—8, вкладка, 1—12 (польск.).—Дан обзор методов переработки пластмасс, современных машин и приборов для автоматич. контроля процесса произ-ва и переработки.

Д. Филиппенко  
5П51. Пластмассы. Способы переработки термопластов. Части II, III. Hermann D. Raporty o der Kunststoff-Praxis. Verfahren zur Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen, erläutert am Beispiel des Polyvinylchlorids. Teil II, III. «Plastverarbeiter», 1959, 10, № 11, 457—464; № 12, 491—493 (нем.).—II. Кратко описаны основы технологии переработки термопластов, в частности непластифицированного поливинилхлорида (ПХВ), в изделия пресслитьем, литьем под давлением, вакуум-формованием и нанесением дисперсий сополимеров, напр. сополимера винилхлорида и винилиденхлорида, на подложки, напр. бумагу. Кратко описаны основы переработки пластифицированного ПХВ на каландрах (изготовление пленок и листов), на червячных прессах (изготовление шлангов, профилей, полых изделий, кабельных оболочек), а также ласт ПХВ нанесением на подложки, заливкой (получение цельных и полых изделий) и окунанием. В общих чертах описаны методы изготовления пенопластов из пластифицированного ПХВ без давления, с применением низкого давления (пенопласты с сообщающимися порами) и под высоким давлением (изолированные поры). Приведены схемы переработки непластифицированного и пластифицированного ПХВ.

III. Рассмотрены механич. свойства ПХВ, их изменения под действием длительных нагрузок, морозо- и хим. стойкость, электрич. свойства, устойчивость к истиранию и другие свойства. Часть I см. РЖХим, 1960, № 13, 54897.

И. Беркович

5П52. Зависимость условий формования термопластов от их структурных свойств. Surowiak Wiktor. Wplyw własności tworzyw termoplastycznych na ich kształtowanie. «Tworzywa — Guma — Lakiery», 1960, 3, № 1-2, 6—9 (польск.; реф. русск., англ.).—Обзорная статья об аморфной и кристаллич. структуре термопластов, о зависимости структуры и свойств полимеров от т-ры, ориентации и облучения, об условиях формования полимеров. Сопоставлены структура и свойства полимеров и металлов.

Л. Седов  
5П53. Способы производства пленок из пластмасс и применяемое оборудование. Schenkel G. Verfahren und Maschinenausstattungen für die Produktion von Kunststoff-Folien. «Kunststoffe-Plast.», 1960, 7, № 2, 179—186, 189—192 (нем.).—Приведены данные по произ-ву пленок (ПЛ) из поливинилхлорида и полиэтилена в США за период с 1955 по 1959 г. Указано, что в 1963 г. в США ожидается увеличение произ-ва ПЛ из полиэтилена до ~250 тыс. т, из которых 80% найдут применение в упаковочном деле. Подробно рассмотрены вопросы технологии изготовления ПЛ каландрованием (преимущественно из пластифицированного поливинилхлорида) и экструзией (Э) как методом раздувания (приемка рукава вверх, вниз и по горизонтали), так и из плоской целевой головки с охлаждением ПЛ водой. Сообщается о выпуске установок для Э методом раздувания, головка которой имеет четыре кольцевые щели для одновременного получения четырех пленочных рукавов, принимаемых снизу вверх (метод целесообразен при изготовлении рукавов малого диаметра и при большой производительности экструдера). Рассмотрены преимущества и недостатки каждого из способов изготовления ПЛ Э (из кольцевой и плоской щели с приемкой рукава вверх, вниз или по горизонтали) и сравнены методы получения ПЛ каландрованием и экструзией.

И. Беркович  
5П54. О некоторых особенностях высокоэластического поведения полимеров при прессовании с применением высоких давлений. Овчинников Ю. В., Игонин Л. А. «Тр. по химии и хим. технол.», 1959, вып. 2, 453—459.—Применение высоких уд. давлений при прессовании порошкообразных или гранулированных полимеров может привести к потере ими способности к самослиянию (автогезии) и образованию непрозрачных образцов, обладающих малой прочностью. Определяя для различных т-р нижний и верхний пределы давлений, при которых еще могут быть получены прозрачные образцы, можно построить кривую, ограничивающую область т-р и давлений, где происходит частичная или полная автогезия зерен материала с исчезновением видимой границы раздела между ними (кривая «Р—Т»). При определении температурных зависимостей верхнего предела давлений для некоторых полимеров (поливинилхлорида, полиметилметакрилата, полистирола, ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, трипропионата целлюлозы и др.) установлено, что построение верхних ветвей кривой «Р—Т» отражает структурные особенности полимеров и, в частности, может быть использовано в качестве метода оценки относительной гибкости цепей некоторых полимеров. Этот же метод использован для оценки структурных изменений, происходящих в поливинилхлориде в процессе термоокислительного старения. См. также РЖХим, 1959, № 4, 14100.

В. Лапшин  
5П55. Интенсификация процессов прессования изделий из термоактивных пластмасс. Пик И. Ш. «Пласт. массы», 1960, 6, 75—76.—Проведен анализ параметров прессования изделий из фено- и аминокластов с целью дальнейшей интенсификации процессов прессования (уд. давление прессования, гнзность прессформ, коэф. использования площади прессования, ширина отжимного ранта и т. д.). Установ-

620(6)

лены новые параметры, которые позволяют увеличить выпуск продукции на ~11,5% на действующем оборудовании. Приведен расчет экономии в пресс-тоннах и пресс-тонно-месяцах по предлагаемому параметрам.

Т. Ренард  
5П156. Зависимость качества заготовок из фторопласта-4 от режима переработки. Пик И. Ш. «Пласт. массы», 1960, № 6, 30—32.—В результате исследования режима переработки фторопласта-4 (ФП) и его влияния на свойства готового продукта установлено, что продлив время охлаждения толстых плит в печи после термообработки с 2,5 до 4,5 час. и уменьшив уд. давление при таблетировании с 320 до 250 кг/см<sup>2</sup> можно полностью избежать брак по трещинам; трещины на стержнях устраняются при точной дозировке материала; физ.-мех. свойства закаленных и не закаленных образцов и усадка заготовок зависят от уд. давления таблетирования.

Т. Ренард  
5П157. Индукционный нагрев при переработке пластмасс. Drapier P. Die Induktionsheizung in der Kunststoff-Verarbeitung. «Internat. Maschinenrundschau», 1960, 9, № 3, 46—49 (нем.).—Кратко описан принцип индукционного нагрева (ИН), осуществляемого электрич. током низкого и среднего напряжений и частотой порядка 40—60 гц. Приведены преимущества ИН (быстрота и равномерность нагрева, более совершенная передача тепла, точное регулирование т-ры, меньший расход энергии и т. д.) перед другими способами обогрева, в том числе и элементами сопротивления. ИН применяют для обогрева каландров, экструзионных и литьевых машин, плит, прессов при прессовании изделий из термореактивных материалов и т. д.; отмечено, что применение ИН приводит к повышению производительности при снижении расхода энергии. Перечислены выпускаемые экструзионные и литьевые машины, оборудованные ИН. Указана целесообразность применения ИН для непосредственного обогрева прессформ при прессовании изделий.

И. Беркович  
5П158. Переработка термопластов в экструзионной машине с двумя червяками, основной из которых является удлиненным. Tappier K. Lavorazione di alti polimeri termoplastici in trafilatura a doppia vite, con vite principale prolungata. «Materie plast.», 1960, 26, № 3, 223—229 (итал.).—На двухчервячной экструзионной машине перерабатывают любые термопласты. Снижение т-ры удлиненной части в зоне основного червяка позволяет получать экструдированные профили с блестящей поверхностью, даже исходя из порошкообразного, а не гранулированного термопласта. С помощью такой машины, приспособленной для регулирования направления течения, можно изготовить профили сложного сечения с использованием головок гораздо более простой конструкции, чем на обычных одночервячных экструзионных машинах.

Л. Песин  
5П159. Переработка поливинилхлорида в изделия литьем под давлением. Перлин С. М., Турок М. М., Гринблат В. Н. «Пласт. массы», 1960, № 6, 26—30.—Рассмотрены возможность применения механич. пластфикации жесткого поливинилхлорида при переработке его литьем под давлением и преимущества и недостатки использования узла предварительной пластфикации. Предложены конструкции сварных нагревательных цилиндров (СНЦ № 1 и СНЦ № 2) и выявлена их пластфикационная способность при отливке изделий из смолы марки «ПФ-4» и композиции «УПИ-2». Отмечено, что использование СНЦ № 1 позволяет перерабатывать жесткий поливинилхлорид литьем под давлением при 160—165°. Приведены характеристики СНЦ.

Т. Ренард  
5П160. Экструдер и экструзионные установки. Schrader Hg. Extruder und Extrusionsanlagen. «Progressus», 1960, 27, № D3, 49—53 (нем.).—Изложены основные принципы работы современного непрерывно-

действующего экструдера и основные положения о его конструкции. Приведены принципиальные схемы работы шнека и головки, а также общие сведения об агрегатах экструзионной установки (охлаждающее, тянущее и наматывающее устройства). Приведены также данные по произ-ву пластмасс за 1947—1959 гг.

И. Беркович

5П161. Непрерывное формование изделий из пленочных термопластов методом глубокой вытяжки на вращающихся машинах. Missbach Günther. Kontinuierliches Umformen thermoplastischer Folien im Rotations-Tiefziehverfahren. «Kunststoffe», 1960, 50, № 2, 140—142, 3—4 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Кратко описана непрерывно действующая установка для произ-ва изделий из пленочных термопластов методом вакуумного формования. Основная часть установки состоит из вращающегося барабана, на поверхности которого закреплены многосменные матрицы; внутри барабана поддерживается требуемое разрежение, а отсос воздуха осуществляется через медкие отверстия в матрицах. Подлежащая формованию пленка поступает на барабан с рулона или же непосредственно с каландра или экструдера, прогревается ИК-лучами, а затем подвергается вакуумному формованию, охлаждается воздухом и подается на дальнейшую обработку или намотку. На указанной установке могут быть получены упаковочные изделия, декоративные пленки, обои и обивочные пленки, абактуры и др. Приведена схема работы агрегата, позволяющего осуществлять не только непрерывное формование корбочек и крышек к ним, но одновременно и упаковку требуемых продуктов.

И. Беркович

5П162. Лекции и совещания по вопросу о сварке пластмасс. Billeter G. Kurse und Tagungen über Kunststoff-Schweißen. «Schweiz. Maschinenmarkt», 1960, 60, № 10, 59, 61, 63, 65 (нем.).—В 1960—1961 гг. намечается провести в странах Европы курсы лекций и спец. совещания по пластмассам (ПМ) и, в частности, по их сварке. Кратко приведены доклады, сделанные в конце 1959 г. на темы о ПМ, их свойствах, переработке и применении. Особое внимание в докладах уделено существующим способам сварки ПМ и современной аппаратуре для сварки ПМ различными способами.

И. Беркович

5П163. Сварка пластмасс. Hogendoorn W. M. Het lassen van kunststoffen. «Polytechn. tijdschr.», 1960, A15, № 10, 465—468 (гол.).—Приведено краткое изложение сообщений, сделанных на конференции по сварке (СВ) пластмасс в Кельне (ФРГ) 16 октября 1959 г. Отмечено, что современные модели полуавтоматич. и автоматич. машин для ВЧ-сварки пластмасс обеспечивают в 10 раз большую (до 20 м/мин) скорость СВ листов и пленок толщиной  $\geq 0,10$  мм с прутком diam. 3—5 мм, чем приборы для СВ вручную. Отмечено также, что сварочные машины-автоматы применяются, в частности, для упаковки фармацевтич. препаратов и что выпущены специальные сварочные приборы для СВ изделий (труб, профильных изделий) из полиэтилена низкого давления.

Л. Песин

5П164. Роликовая сварка полиэтиленовой пленки. Дудников А. Д. «Свароч. произ-во», 1960, № 10, 27—29.—Описаны технология и оборудование для роликовой сварки изделий из полиэтиленовой пленки толщиной 50—80 м. Сварку производят тепловым методом с односторонним подводом тепла; шов герметичный, прямой, ширина шва 4—6 мм; могут быть сварены 8 слоев пленки. Аналогично можно сваривать и полиамидную пленку.

Э. Т.

5П165. Причины снижения прочности пленок из пластмасс, соединенных методом контактной сварки. Frielingsdorf H., Becker K., Heiss R. Erklärung des Festigkeitsabfalls in heißgesiegelten Kunststoff-Folien. «Kunststoffe», 1960, 50, № 3, 148—154, 1, 2

(нем.; рез. англ., франц., исп.).—Упаковочные изделия (мешки, сумки и др.), изготовленные из термопластичных пленок (ПЛ) методом контактной сварки (КС), имеют прочность участков ПЛ, прилегающих к соединительным швам, значительно ниже исходной и составляют 40–60% от ее первоначального значения. Эксперим. работы по КС ПЛ из непластифицированного поливинилхлорида и полиэтилена толщиной 0,1 мм проведены на аппарате, позволяющем проводить КС при определенных условиях т-ры, давления и продолжительности. Исследования прочности сваренных ПЛ показали, что причиной снижения прочности является термич. воздействие и что наименее прочными участками в ПЛ являются те участки, которые в процессе сварки подвергались наибольшему термич. воздействию, т. е. прилегающие к соединительным швам. Описан аппарат для КС.

И. Б. 5П66. Исследование прочности сварных швов поливинилхлоридных пленок, сваренных токами высокой частоты. Wintergerst S. Untersuchungen über die Festigkeit von Hochfrequenz-Schweißnähten an PVC-Folien. «Kunststoffe», 1960, 50, № 3, 145–148, 1, 2 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Приведены результаты исследования прочностных свойств сварных швов (СШ) пяти образцов пленок, изготовленных из пластифицированного поливинилхлорида и сваренных ВЧ-токами. Содержание пластификатора (ПЛ) в пленках колебалось в пределах от 17 до 30%, а толщина пленок — от 0,15 до 0,6 мм. Сварку проводили на спец. приспособлении с помощью электродов (Э) нормальной ширины и более широких. При работе с нормальными Э прочность СШ по мере увеличения продолжительности сварки вначале возрастала, достигала максимума, а затем быстро уменьшалась, в то время как при работе с более широкими Э прочность СШ оставалась приблизительно постоянной в широком интервале продолжительности сварки. Показано, что прочность СШ уменьшается с увеличением толщины пленки и повышением содержания в ней ПЛ; при этом прочность СШ пленки с меньшим содержанием ПЛ при переходе от нормальных Э к более широким снижается, а прочность СШ пленки с большим содержанием ПЛ значительно ниже даже при работе с нормальными Э. Объясняется это главным образом отжимом ПЛ на поверхность пленки в процессе сварки. Отмечено, что предварительная обработка (промывка р-рителями, придание шероховатости) поверхностей пленок в местах сварки повышает прочность СШ пленки.

И. Беркович 5П67. Механизм токарной обработки пластмасс. Кобаяси Акира, Сайто Кацумаса. «Кобун-си», 1960, № 4, 257–262 (японск.).

5П68. Источники дефектов при металлизации изделий из пластмасс под глубоким вакуумом. Wachendorf W. Fehlerquellen bei Hochvakuum-Metallisierungen. «Plastverarbeiter», 1960, 11, № 2, 82–88 (нем.).—При металлизации изделий и полуфабрикатов из пластмасс на их поверхность наносят шпаклевочный слой (толщиной ~10 м) с последующим осаждением на нем требуемого слоя металла. Для защиты образованного металла, зеркала от воздействия влаги, пыли и т. п. на его поверхность наносят лаковую пленку толщиной 5–10 м. Осаждение металла производят под глубоким вакуумом порядка  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст. Расплавление металла производят в обогреваемых электричеством лодочках из тугоплавкого материала (вольфрам, молибден, графит и др.). Подробно рассмотрены и систематизированы дефекты, возникающие в процессе металлизации изделий из пластмасс (изменение цвета вплоть до почернения, матовость поверхности, образование трещин, углублений и вспучивания и т. п.), и пути их устранения.

И. Беркович 5П69. Применение литевых смол в электротехнической промышленности Чехословакии. Roth V. Stand

der elektrotechnischen Gießharzanwendung in der CSSR. «Elektrie», 1960, 14, № 9, 330–334 (нем.; рез. русск., англ.).

5П70. Размерная стабильность формованных изделий из синтетических высокополимеров. I. Sakura T. «Фудзи дзиро, Fuji Electr. J.», 1959, 32, № 4, 293–297 (японск.).—При использовании формованных деталей электрич. машин важную роль играет размерная стабильность изделий. Последние при нагревании не расширяются в соответствии с т-рой и коэф. линейного расширения, а наоборот, часто имеют усадку. Причинами этого являются: внутренние напряжения в изделии, недостаточное отверждение при прессовании, удаление низкомолекулярных летучих и т. п. В дополнение к этим исходным причинам следует также указать на такие факторы, как изменение т-ры и влажности и напряжения, возникающие от нагрузки или р-ций деполимеризации.

М. Гурарий 5П71. Конденсаторы с изоляцией из полистирола. McCabe F. Polystyrene dielectric capacitors. «A. T. E. Journal», 1959, 15, № 3, 237–244 (англ.).—Приведены основные требования [возможность промышленного произ-ва конденсаторов (КД) с высокой степенью точности по величине емкости, постоянство характеристик в процессе эксплуатации оборудования, низкие диэлектрич. потери, низкий температурный коэф. емкости, малая зависимость характеристик от частоты и от напряжения], предъявляемые к произ-ву телефонных настроенных КД; свойства ориентированного полистирола в сравнении со свойствами других изоляционных материалов, применяемых в произ-ве КД; конструкции КД, их характеристики, меры предосторожности, необходимые для обеспечения высокого качества КД (кондиционирование воздуха, максим. автоматизация, тщательный контроль технологич. процессов производства КД и их параметров и т. д.). Отмечено, что дальнейшие работы в области произ-ва КД должны быть направлены на улучшение влагостойкости, электрич. характеристик (в особенности при высоких частотах), на применение материалов с повышенными механич. и электрич. свойствами и на исследование методов изготовления точных КД. С. Шишкин

5П72. Применение пластика в производстве кабелей. Часть I. Материалы и технические условия. Penn W. S. Plastics in cables. Part I. Materials and specifications. «Rubber J. and Internat. Plast.», 1960, 138, № 18, 645–647 (англ.).—В последнее время для изоляции кабелей и изготовления кабельных оболочек широко применяют синтетич. полимерные материалы. В 1958 г. из общего потребления (26 тыс. т) полимерных материалов в кабельной технике на долю каучука приходилось 9, поливинилхлорида 11 и полиэтилена 6 тыс. т. Рассмотрены преимущества поливинилхлорида и полиэтилена, перспективы их применения, технич. условия и методы испытания.

С. Шишкин 5П73. Применение поливинилхлорида в кабельной промышленности. Kurec Eugeniusz. Polwinit jako tworzywo w przemysle kablowym. «Wiadom. elektrotechn.», 1960, 20, № 2, 33–36 (польск.).—Кратко описаны свойства пластифицированного поливинилхлорида (зависимость электроизоляционных свойств от типа полимера, кол-ва пластификатора в пределах 24–40%, влажности и т-ры; механич. прочность; температурные пределы эксплуатации; основные преимущества применения поливинилхлорида в качестве изоляции и оболочки кабелей).

Л. Седов 5П74. Наполненный поливинилхлорид для кабельной промышленности. Werbliński Wiesław. Polwinit z wypełniaczami do celów przemyslu kablowego. «Przegl. elektrotechn.», 1960, 36, № 8, 321–324 (польск.).—Исследовано влияние наполнителей на физ.-мех. и электрич. свойства поливинилхлорида. Приведены рецептуры различных марок поливинилхлорида и их свойства. В условиях ПНР в качестве

экономиче-  
осажденни  
5П75.

ных и при-  
кай С. С.  
М., Оборо-  
муществ  
отвержде-  
прониточ-  
дована за-  
стик про-  
Найдено,  
цессе ста-  
на один-  
уменьша-  
при 200°  
щей спо-  
смолах Э  
При этом  
рует нес-  
ЭД-6. КД  
вращающ-  
около  
225° на с-  
мендуют  
условия:

5П76.  
в качес-  
dielectr-  
230–234  
электри-  
органич-  
лаков  
мканич-  
с изоля-  
бок. Би-

5П77.  
строени-  
vidrio e  
plast.»,  
стоимос-  
стеклоп-  
атация  
тельно  
(в сре-  
в 10 ра-  
ремонти-  
аморти-  
товлен-  
20 м),  
указав-

5П78.  
текту-  
archite-  
304 (ч-  
масс  
от ат-  
бето-  
сану-  
струк-  
выста-  
5П79.  
З. С.,  
№ 6,  
получ-  
Болга-  
на о  
смор-

5П80.  
Та ш-  
(апо-



ер СССР.  
русск.

ых изде-  
акруга  
4, 293—  
ованных  
играет  
при на-  
т-рой и  
о имеют  
е напря-  
е при  
летучих  
там сле-  
менне  
е от на-  
Гурарий  
стирола.  
А. Т. Е.  
приведе-  
ленного  
тепленю  
характер-  
е, вяз-  
й коэф.  
насто-  
у теле-  
анного  
их из-  
ве КД;  
редосто-  
ого ка-  
м. авто-  
процес-  
Огме-  
ва КД  
стойко-  
ри вы-  
овы-  
иссле-  
ишник  
е кабе-  
Репп  
есifica-  
№ 18,  
дил ка-  
пироко  
1958 г.  
мате-  
прихо-  
тыс. т.  
и поли-  
словия  
ишник  
ельной  
it jako  
лектро-  
о опи-  
хлори-  
т типа  
—40%,  
урные  
п-ля-  
иации  
Седов  
абель-  
у. Pol-  
wego.  
—324  
й на  
ирида.  
ирил-  
естве

экономически выгодного наполнителя рекомендован осажденный карбонат кальция.

Д. Филиппенко

**5П75. Применение эпоксисмол в качестве заливочных и пропиточных компаундов.** Саенко А. Д., Шакай С. Ф. В сб. «Самолетное электрооборуд.». № 1. М., Оборонгиз, 1960, 83—91.—Кратко рассмотрены преимущества эпоксидных смол, вопросы их получения и применения в качестве заливочных и пропиточных компаундов (КП), клеев и т. д. Исследована зависимость электроизоляционных характеристик пропиточных КП от времени отверждения и т-ры. Найдено, что уд. объемное сопротивление ( $\rho_v$ ) в процессе старения в течение 500 час. при 225° возрастает на один-два порядка, а пробивное напряжение ( $E_{пр}$ ) уменьшается на 25—50%;  $\rho_v$  и  $E_{пр}$  после старения при 200° практически не изменяются. По цементирующей способности эпоксидные КП, изготовленные на смолах ЭД-6 и Э-37, значительно превосходят лак К-47. При этом КП, изготовленный на смоле Э-37, цементирует несколько лучше КП, приготовленного на смоле ЭД-6. КП марки ЭК-1 рекомендуется для пропитки вращающихся обмоток электромашин с большой окружной скоростью (40 м/сек) и рабочей т-рой 200—225° на срок службы до 500 час. КП ЭК-2 и ЭК-3 рекомендуются для заливки изделий, работающих в тех же условиях.

Т. Ренард

**5П76. Применение кремнийорганических полимеров в качестве диэлектриков.** Rowlands K. D. *Silicone dielectric materials*. «Fibres and Plast.», 1960, 21, № 8, 230—234 (англ.).—Обзор. Рассмотрены физ.-мех. и электр. свойства и области применения кремнийорганич. смол, эластомеров, жидкостей, компаундов, лаков и слоистых стеклопластиков, асболопластиков, механиков на основе кремнийорганич. смол, кабелей с изоляцией из кремнийорганич. каучука, лент и трубок. Библ. 11 назв.

С. Шишкин

**5П77. Стеклопластики и их применение в судостроении.** Piris Piñeiro J. *La combinación poliéster-vitrío en su aplicación dentro del campo naval*. «Rev. plast.», 1960, 11, № 61, 28—34 (исп.).—Отмечено, что стоимость судовых корпусов (СК) из древесины и из стеклопластиков (СП) примерно одинакова, но эксплуатация, а также ремонт СК из СП обходится значительно дешевле и продолжительность ремонта короче (в среднем продолжительность ремонта СК из СП в 10 раз меньше, чем продолжительность аналогичного ремонта СК из древесины). Приведены данные по амортизации стоимости форм, применяемых при изготовлении из СП СК различной длины (до 4,5; 8; 11,15; 20 м), а также число слоев стекломата, взятых для указанных длин СК.

Л. Песин

**5П78. Применение пластмасс в современной архитектуре.** Rezáč Miroslav. *Plastické hmoty pro novou architekturu*. «Kaučuk a plast. hmoty», 1959, № 8, 303—304 (чешск.).—Приведены области применения пластмасс в строительстве и архитектуре (охрана строков от атмосферных влияний, присадки к цементам и бетонам, произ-во труб и настила для полов, отделка санузлов, стен и др.). Указана целесообразность конструкции легких пластмассовых гаражей, складов, выставочных павильонов и др.

Д. Филиппенко

**5П79. Поропласты для строительства.** Косырева З. С., Яхонтова Н. Е. «Строит. материалы», 1960, № 6, 38—39.—Обзорная статья. Кратко рассмотрены получение, свойства и области применения в строительной технике поропластов, изготовленных в ГДР, Болгарии, ФРГ, США, Англии, Швеции и др. странах на основе мочевиноформальдегидных и фенольных смол, полистирола, поливинилхлорида и полиуретанов.

Н. Л.

**5П80. Применение пластмасс в строительстве. IV.** Тамуга У. «Plast. Age», 1959, 5, № 11, 55—58 (японск.).—Рассмотрено применение пластмасс для

изготовления потолочных перекрытий, в частности, прозрачных листовых материалов (полиакрилатов, стеклопластиков) и для облицовки — мочевино-меламиновых декоративных пластиков, поливинилхлоридных и полистирольных листов. Отмечено, что пластмассы, применяемые в строительстве, должны быть предварительно специально обработаны для уменьшения их горючести.

С. Иофе

**5П81. Применение полимерных пленок в строительстве.** Блинов Ю. И. «Строит. материалы», 1960, № 9, 34—35.—Приведены характеристика пленок (полиэтиленовых, поливинилхлоридных, полиамидных и др.), методы их изготовления, обработка, области применения, крепление, а также характеристика пленок, выпускаемых химкомбинатом Биттерфельд (ГДР).

Н. Л.

**5П82. Применение пластических масс для опалубки и форм железобетонных конструкций.** Линьков И. М. В сб. «Вопр. применения дерева и пласт. масс в стр-ве». М., Госстройиздат, 1960, 174—189.—Рассмотрены наиболее характерные для отечественной и зарубежной практики случаи применения пластмасс для устройства опалубки и изготовления форм (Ф) железобетонных конструкций и исследованы физ.-мех. свойства стеклотекстолита (СТ) и винилпласта (ВП). В результате исследования установлено: предел прочности СТ при растяжении и 30 циклах пропаривания остается неизменным, и поэтому СТ вполне может быть использован в качестве конструктивного материала для Ф железобетонных изделий, изготавливаемых с пропариванием; многократное пропаривание вызывает незначительное изменение прочности ВП (после остывания); предел прочности ВП при растяжении снижается в среднем на 10%; однако, учитывая, что прочность ВП при т-ре > 60° значительно снижается, он может быть использован для Ф изделий, изготавливаемых с пропариванием, лишь в качестве внутренней облицовки Ф; Ф из СТ и ВП для изготовления изделий с пропариванием необходимо смазывать спец. смазками.

Н. Л.

**5П83. Трубы из пластмасс.** Smout G. R. *Plastic pipes*. «N. Z. Engng», 1960, 15, № 2, 43—46 (англ.).—Описаны свойства пластиков и труб (Т) из полиэтилена, поливинилхлорида, найлона, апетобутиратцеллюлозного пластика, поликарбонатов, полипропилена, полиацеталей, акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров и стеклопластов на основе полиэфиров и эпоксисмол, а также рекомендации по их применению (Т из полиэтилена рекомендуется применять для подачи HCl, из поливинилхлорида — сырых масел, из найлона — нефтяного топлива). Для увеличения срока службы Т, подвергающихся действию солнечных лучей, рекомендуется добавлять в композиции газовую сажу (2%).

Е. Замбровская

**5П84. Применение пластмасс в горном деле.** Plaster. *Kunststoffe im Bergbau*. «Techn. Rundschau», 1960, 52, № 1, 15 (нем.).

**5П85. Применение пластиков в оптических приборах и устройствах.** Мицуи Фурао. «Kogō zasshi», Engng Mater., 1960, 8, № 7, 13—16 (японск.).

**5П86. Применение пластмасс для изготовления линз.** Černý Miro. *Sočky z umělých hmot*. «Chem. listy», 1960, 54, № 1, 57—65 (чешск.).—Обзор. Рассмотрены физ.-мех. и оптич. свойства, термостойкость и хим. стойкость полиметилметакрилата, полистирола, полиэфирных смол, полиаллиловых эфиров и др., способы получения линз из пластмасс и области применения линз. Библ. 68 назв.

Д. Филиппенко

**5П87. Применение пластмасс в часовой промышленности.** Pabst E. G. *Kunststoffe in der Uhrenindustrie*. «Uhr», 1960, 14, № 1, 6—9 (нем.).—Описано применение пластмасс в часовой пром-сти для изготовления корпусов, деталей механизмов, для упаковки, в качестве вспомогательных материалов и для моделей часов.

А. Семенов

5П88. Полимерные материалы, применяемые в качестве связующих материалов. Takahashi Akio. «Сикидай кёкайси, J. Japan Soc. Colour Mater.», 1960, 33, № 2, 97—103 (японск., реф. англ.).—Описаны получение и свойства полимеров на основе фенола, мочевины, эпоксисоединений, уретанов, цианакрилата, бутадиена, 1,2-этиленаминсоединений и др. Для систематизации связующих материалов применена классификация Кёлера.

Е. Замбровская

5П89. Основные направления модифицирования клеев на основе мочевиноформальдегидных смол. Maciaszek Stanislaw. Kierunki rozwojowe klejów mocznikowych. «Tworzywa — Guma — Lakier», 1960, 5, № 1—2, 30—32 (польск.; реф. русск., англ.).—Рассмотрены некоторые направления модифицирования мочевиноформальдегидных клеев с целью улучшения их механич., технологич. и других свойств: синтез мочевиноформальдегидных смол, не имеющих запаха (уменьшение кол-ва свободного формальдегида за счет увеличения мол. соотношения мочевины и формальдегида или путем проведения многостадийной конденсации); получение клеев, не растрескивающихся в толстом слое, за счет введения наполнителей и пластификаторов типа многоатомных спиртов; стабилизация клеев бурой или избытком одного из исходных компонентов; повышение водостойкости мочевиноформальдегидных смол путем их модификации меланином и резорцином и разработка клеящих лент.

Л. Седов

5П90. Применение синтетических клеев на основе феноло-формальдегидных смол для склеивания асбестомента. Фрейдин А. С. Шлохова А. Б., Крель М. С., Бельфер С. И. «Пласт. массы», 1960, № 6, 42—46.—Разработаны клеи горячего и холодного отверждения для склеивания панелей из асбестомента (АЦ) между собой и с другими материалами. Исследованы клеевые композиции горячего отверждения на основе фенолформальдегидных смол марок В, СП-2, ЦНИИМОД-1, К-6, жидкого бакелита, а также бакелитовых пленок на спирто- и водорастворимой смоле, клея КВ-3 и смолы Б с контактом Петрова. Установлено: пригодной для склеивания АЦ является смола Б с вязкостью 40—80° по В-36 (до стабилизации ацетонном); зависимость прочности склеивания АЦ с АЦ от вязкости смолы Б и от вида наполнителя; влияние толщины клеевого шва на прочность склеивания АЦ с АЦ; зависимость прочности клеевых соединений от времени пребывания в воде и в атмосферных условиях. Намечены пути улучшения качества клеевого шва путем модификации смолы Б эпиксидными и полиамидными смолами. Разработана методика склейки и подобраны грунты для склейки АЦ с помощью клея КВ-3.

Т. Ренард

5П91. Применение UHU-plus для склеивания стекла. Foulon A. UHU-plus für die Verklebung von Gläsern. «Glas-Instrum.-Techn.», 1960, 4, № 7, 282 (нем.).—Выпускаемый под маркой UHU-plus двухкомпонентный клей (эпоксидная смола — отвердитель), отверждаемый при ~20°, применяется для склеивания металлов, стекла, керамики, древесины, пластмасс, резины и других материалов; при этом получается высокопрочный клеевой шов.

И. Беркович

5П92. Синтетические клеи для скоростного склеивания древесины. Темкина Р. З. В сб.: «Ускоренные способы склеивания древесины». М.—Л., Гослесбумиздат, 1960, 94—107.—См. РЖХим, 1960, № 5, 20125.

З. Иванова

5П93. Суспендирующие агенты для бисерной полимеризации. Solomon Ozias, Nufescu Eugen. Suspensionsagenten für die Perlpolymerisation. «Bul. Inst. politehn. București», 1958, 20, № 2, 71—79 (нем.; реф. русск., англ., франц.)

5П94. Пластификаторы для винильных смол, применяемые в КНДР. Ким Тэ Хва. «Хвахак кан хвахак

копоп, Ж. химии и хим. пром-сти», 1960, 4, № 3, 71—77 (кор.).

5П95. Современные машины для переработки пластмасс. Häuser K. Moderne Kunststoffverarbeitungsmaschinen. «Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch.», 1960, 13, № 19, 293—294 (нем.).—Кратко описаны новые типы литьевых машин (ЛМ) для переработки термопластов, пресса для термореактивных прессматериалов и двухшнековый смеситель для подготовки композиций из пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида, демонстрировавшиеся на промышленной ярмарке в Ганновере (ФРГ). Все ЛМ выпускаются с узлом шнековой пластикации, что позволяет перерабатывать на них термопласты, которые трудно перерабатываются литьем. Из ЛМ демонстрировалась вертикальная ЛМ с увеличенной дозой впрыска (до 200 г), на которой можно изготовлять изделия из запрессованной металл. арматур., а также другие ЛМ.

И. Беркович

5П96. Машины для промышленности пластмасс. Rüb Friedm und. Maschinen für die Kunststoffindustrie. «Export-Markt. Masch. und Industrieausrüst.», 1960, 40, № 11, 17—25 (нем.).—Приведены краткие характеристики некоторых современных машин, выпускаемых фирмами ФРГ для пром-сти пластмасс. Среди них указаны машины, предназначенные для переработки композиций и термопластов (перемешивание, желатинизация, гранулирование и измельчение), экструдеры, литьевые машины и автоматы, установка для изготовления изделий из стеклопластиков методом напыления на формы рубленого волокна и связующего, а также приспособления для сварки термопластов.

И. Беркович

5П97. Применяемые методы контроля процесса пластификации. I. Электрический обогрев и регулировка температур в машинах для переработки термопластов. Seyffert Carl Friedrich. Wirksame Plastifizierungs-Kontrollen. I. Technologie der elektrischen Beheizung und Temperatur-Regelung an Maschinen zur Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe. «Plastverarbeiter», 1960, 11, № 7, 329—333 (нем.).—Описаны принципиальные схемы индикаторных и самопишущих приборов для измерения т-р в машинах для переработки термопластов, работающих на основе теплового расширения жидких сред, либо на превращении тепловой энергии в электрическую (с помощью термопар). Приведено несколько схем контактных устройств к дистанционным термометрам, служащих для автоматич. регулирования (включение и выключение) обогревательных элементов.

И. Беркович

5П98. Машины для литья термопластов под давлением. Berchet G. Presses à injecter les matières thermoplastiques. Etude du pot. «Ind. plast. mod.», 1959, 11, № 11, 25—30 (франц.)

5П99. Литье под давлением пластических материалов. 5. Nishimura M. «Plast. Age», 1959, 5, № 11, 59—66 (японск.).—Кратко описано принципиальное устройство машин для переработки пластмасс методом литья под давлением и указаны некоторые характеристики машин, изготовляемых в США, Англии и ФРГ, а также некоторые типы мундштуков (стандартный, смесительный, клапанный типа, с отверстием в виде обратного конуса и др.). Показано влияние типа мундштука на качество получаемого изделия.

В. Иоффе

5П100. Новый метод проектирования экструдеров с использованием некоторых характеристических диаграмм. Hayashida Kensei. «Kogei kagaku zasshi. Kogyo kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 3, 406—414, A21 (японск.; реф. англ.).—Разработаны диаграммы на основе теории экструзии псевдопластич. материалов и использованы для более рационального проектирования экструдеров.

М. Г.

5П101. Выбор шнека для экструдера. Badonsky John. Feedscrew selection through simple rules of

thumb.  
(англ.).  
экструд  
повыше  
двумес  
основн  
ные со  
пример

5П102

ких те

kleine

5, 6 (п

устройс

ких шес

до для

0,5—0,6

паздели

жения и

мендует

гальван

5П103

Jacq u

1960, VI

5П104

мании

риалов

schau d

ndustrie

lagges.

5П105

Norbe

lätqu.

(словац

5П106

единени

ba u e r

Verfahr

einen h

risation

A.-G.]

тем, что

существо

сенсibili

окислит

води. р

бис-акр

сульфо

чего р-р

р-р пре

подобу

5П107

единени

berla

ungess

A.-G.]

единени

в прис

окисля

25%-но

теснен

в течен

100 объ

30° нес

ха, пос

мер, п

вакуум

щий бе

5П108

Walt

Corp.]

длены

40 хим

thumb. «SPE Journal», 1960, 16, № 2, 171—172, 174 (англ.).—Рассмотрены методы анализа работы шнека экструдера с целью улучшения условий его работы и повышения производительности. Перечислены исследуемые параметры и характеристики, а также даны основные принципы проектирования шнека. Изложенные соображения проанализированы на гипотетич. примере экструзии полиэтилена. М. Гурарий

5П102. Литьевая форма для изготовления маленьких шестерен. Gastrow H. Spritzgußwerkzeug für kleine Räder. «Kunststoffe», 1960, 50, № 3, 197—199, 5, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Рассмотрено устройство литевой формы для изготовления маленьких шестерен из полиамидов. В форме имеется 21 гнездо для шестерен и применен точечный литник diam. 0,5—0,6 мм, который в процессе литья отрывается от изделия с помощью промежуточной плиты. Для достижения необходимой точности размеров шестерен рекомендуется изготовление оформляющих вкладышей гальванич. методом. В. Лапшин

5П103. Пластические массы. Изд. 2-е. Gossot Jacques. Les matières plastiques. 2-е éd. Paris, Dunod, 1960, VIII, 259 p., ill., 12,50 NFr. (франц.)

5П104. Ежегодная выставка промышленности Германии 1960 г. Промышленность синтетических материалов и смежные отрасли промышленности. Jahres-schau der deutschen Industrie 1960. Die Kunststoff-Industrie und ihre Helfer. Darmstadt, Industrieschau Verlagsges. mbH, s. a., 782 S., ill. (нем.)

5П105. Фторопласты. Rado Rudolf, Kliman Norbert, Lazár Milan. Fluórhlikové plastické látky. Bratislava, SVTL, 1960, 254 s., il., 16 Kčs. (словак.)

5П106. Способ фотополимеризации акриловых соединений в присутствии сенсibilизаторов. Neugebauer Wilhelm, Kasper Klaus, Glos Martin. Verfahren zur Überführung von Acrylverbindungen in einen höheren Polymerisationsgrad durch Photopolymereisation in Gegenwart von Sensibilisatoren [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 1046317, 19.11.59.—Способ отличается тем, что акриловые соединения облучают светом в присутствии антрахинона или его производных в качестве сенсibilизаторов, при необходимости в присутствии окислителей или восстановителей. Напр., к 20%-ному водн. р-ру акриламида, содержащему 1% N,N'-метиленис-акриламида, добавляют 0,25% антрахинон-2,6-ди-сульфоната K и 0,5% бензоульфуната Na, после чего р-р облучают светом дуговой лампы. Через 2 мин. р-р превращается в твердую, прозрачную, желатиноподобную массу, нерастворимую в кипящей воде.

М. Альбам

5П107. Способ полимеризации ненасыщенных соединений. Stroh Rudolf, Sutter Wilhelm, Haberland Hans. Verfahren zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1056372, 29.10.59.—Ненасыщенные соединения полимеризуют в присутствии триалкилбора, в присутствии или в отсутствие разбавителей, при окисляющем действии воздуха. Напр., к 20 об.емн. ч. 25%-ного р-ра триалкилбора в циклогексане после вытеснения воздуха N<sub>2</sub> добавляют по каплям при 30° в течение 2,5 час. р-р 100 об.емн. ч. акрилонитрила в 100 об.емн. ч. циклогексана; массу перемешивают при 30° несколько часов, пропуская медленный ток воздуха, после чего отфильтровывают выделившийся полимер, промывают циклогексаном и сушат при 50° под вакуумом. Получают чистый белый продукт, образующий бесцветный р-р в диметилформамиде. М. Альбам

5П108. Процесс анионной полимеризации. Foster Walter E. Anionic polymerization process [Ethyl Corp.]. Пат. США 2841574, 1.07.58.—Этилен, пропилен, диены (бутадиен, изопрен), винилацетат, метилакри-

лат, ненасыщ. амиды, кетоны, ацетали, ароматич. соединения (стирол, дивинилбензол), винилпиридин, винилциклопентан и другие мономеры полимеризуют в присутствии алфийного катализатора, содержащего алифатич. алкенил-Na-производные, Na-алкоголяты метилалкилкарбинолов и галоидные соли щел. металлов. Катализатор используют в кол-ве 0,001—50 ч. (лучше 0,05—20 ч.) на 100 ч. мономера. Р-цию проводят в р-рителе (напр., в эфире) при t-ре от —100 до 50°. 12 ч. Na диспергируют в декане и обрабатывают дисперсию 27 ч. n-аллилхлорида в 400 ч. сухого гексана в течение 1 часа при 10°. К продукту р-ции в течение 10 мин. добавляют 6 ч. изопропилового спирта в 100 ч. гексана и через реакционную смесь в течение 4 час. при энергичном перемешивании пропускают сухой пропилен, поддерживая t-ру ~30°. 8 ч. полученной суспензии добавляют в качестве катализатора к р-ру 10 ч. пропенилбензола в 80 ч. диметилового эфира этиленгликоля. Реакционную массу перемешивают 1,75 часа при 30° и добавляют 15 ч. метанола для разложения катализатора. Смесь промывают большим кол-вом дистилл. воды и полученный полипропенилбензол сушат в вакууме; получают 5,7 ч. прозрачного бесцветного полимера с мол. в. 4300 (криоскопич.) и т. размягч. > 20°.

А. Петрашко

5П109. Катализаторы полимеризации. Catalyseurs de polymérisation [Solvay & Cie]. Бельг. пат. 545968, 9.10.59.—Катализаторы для полимеризации олефинов (этилена, пропилена, а также винилхлорида, стирола и т. п.) получают р-цией хлоридов элементов первых подгрупп 4—6 групп (напр., TiCl<sub>4</sub>) с металлоорганич. соединениями элементов вторых подгрупп тех же групп (напр., с тетраэтилсвинцом). В реактор загружают последовательно 100 мл бензола, 5 мл Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 50 мл стирола и 1 мл TiCl<sub>4</sub>. Р-ция продолжается 8 час. без перемешивания при 50°. По окончании р-ции добавляют 10 мл метанола для разрушения катализатора, обрабатывают при нагревании с обратным холодильником конц. HCl (к-той) для растворения неорганич. продуктов и разрушения металлоорганич. соединения, промывают горячей водой и выливают р-р полимера в бензоле в 500 мл метанола для осаждения. Растворимую фракцию отделяют экстракцией ацетоном от нерастворимого в ацетоне кристаллич. полимера, имеющего т. размягч. ~150°.

Ю. Васильев

5П110. Диспергатор для полимеризации ненасыщенных органических соединений. Bauer Hans, Bergmeister Eduard, Heckmaier Joseph. Dispergiemittel für die Polymerisation von ungesättigten organischen Verbindungen [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1062009, 31.12.59.—В качестве диспергатора для полимеризации ненасыщ. органич. соединений (винилхлорида) в водн. суспензии применяют гомо- или сополимеры виниловых эфиров фосфорной к-ты или их солей. Полученные полимеры обладают повышенной термостойкостью. Напр. в автоклав с мешалкой загружают 150 кг воды, 11 г NaHCO<sub>3</sub>, 122 г моноаммонийной соли поливинилфосфорной к-ты (содержание P 16,5%) и 75 г перекиси лауроила; тщательно вытесняют O<sub>2</sub>, загружают 75 кг винилхлорида и полимеризуют при 54° до снижения давления. При переработке полученного полимера с 35% диоктилфталата и 1% двухосновного стеарата Pb на вальцах при 175° получают бесцветную шкурку. Если же вместо описанного диспергатора применяют поливинилловый спирт, то в аналогичных условиях опыта получают коричневатую шкурку.

М. Альбам

5П111. Получение полимеров и сополимеров с использованием фосфорсодержащих эмульгаторов. Beadell Donald A. Making addition polymers and copolymers with phosphorus compound emulsifier [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2853471, 23.09.58.—Ненасыщенные винильные соединения (виниловые эфиры, стирол и его производные, амиды, эфиры и



нитрилы акриловой и метакриловой к-т, эфиры малеиновой, фталеиновой, фумаровой и других к-т), а также сопряженные диены (бутадиен, хлоропрен) полимеризуют в воде. Эмульсии с использованием в качестве эмульгаторов фосфорсодержащих соединений ф-лы  $[RO(CH_2CH_2O)_n]_2P(=O)OM$ . В ф-ле R — алкил с 8—27 атомами С или группа ф-лы  $C_6H_5(R')(R'')(R''')$ , где R' — алкил или циклоалкил с 5—27 атомами С, а R'' и R''' = H, алкил с 8—27 атомами С или циклоалкил с 5—10 атомами С, М — атом щел. металла или  $NH_4$  и  $n = 1-40$ . Эмульгатор применяют в кол-ве 2—10 ч. (обычно 3—8 ч.) на 100 ч. смеси мономеров. Полимеризацию проводят в щел., нейтр. или слабокислой среде при 5—93°. Примерный состав смеси для полимеризации (в вес. ч.): 72 бутадиена, 28 стирола, 0,15—0,3 трет-додецилмеркаптана, ~5 эмульгатора описываемого типа, 0,05—0,13 гидроперекиси кумила, 0,12  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0,17 пирогосфата К, 1 декстрина и 180 воды. Описываемые эмульгаторы позволяют получать латексы полимеров с высокой стабильностью.

А. Петрашко  
5П112. Способ полимеризации винильных соединений в водной суспензии. Praefcke Rudolf, Kränzelin Paul, Bock Ernst Günter. Verfahren zur Polymerisation von Vinylverbindungen in wässriger Suspension [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. FRG 1051500, 13.08.59.—Винильные соединения полимеризуют в воде, суспензии с помощью обычных перекисных или азокатализаторов в присутствии порошкообразного, трудно растворимого в воде неорганич. соединения в качестве диспергатора и 0,0001—0,2% (от мономера) азо-бис-γ-цианвалериановой к-ты (I). Получаемые полимеры при дальнейшей переработке образуют совершенно прозрачные изделия с чистой поверхностью и не вызывают отложений на формах или их разведения. Напр. (все в вес. ч.), смешивают р-ры 0,75 перекиси бензоила в 400 стирола и 0,1 I в 400 воды, вводят при интенсивном перемешивании 2,1 порошкообразного  $Ca_3(PO_4)_2$ , полимеризуют 10 час. при 90°, отделяют гранулы полимера, обрабатывают их небольшим кол-вом HCl для удаления  $Ca_3(PO_4)_2$ , промывают чистой водой и сушат. Получают полимер, содержащий 93% частиц диам. 0,4—1,5 мкм. Материал хорошо перерабатывается литьем под давлением и дает совершенно прозрачные изделия. М. Альбам

5П113. Суспензионная полимеризация с использованием сорбита, метилцеллюлозы и желатин. Gerhard H James R. Suspension polymerization using sorbitol, methyl cellulose and gelatin [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2875187, 24.02.59.—Полвинилхлорид, а также сополимеры, образующиеся при полимеризации смеси, содержащей ≥ 80% винилхлорида и винилиденхлорид, этилен, пропилен, аллилacetат, бутадиен, изопрен, дивинилкетон и другие ненасыщ. соединения, получают суспензионной полимеризацией в водн. среде, содержащей 0,03—0,12% желатин, 0,03—0,14% метилцеллюлозы и 0,03—0,1% сорбита (все на 100 вес. ч. водн. фазы). Реакционная среда может содержать также инертный р-ритель для винилхлорида в кол-ве 0,5—25% от веса мономера. Напр. (все в ч.), 85 винилхлорида полимеризуют 24 часа при 50° в 175 воды, содержащей 0,1 желатин, 0,15 метилцеллюлозы, 0,05 сорбита и 0,25 перекиси лаурилола. По окончании полимеризации т-ру снижают до 25°, удаляют не вошедший в р-цию мономер, полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт имеет следующую дисперсность: 5,2% частиц задерживается ситом 60 меш, 51,8% — ситом 80 меш, 23% — ситом 100 меш и 12,2% — ситом 200 меш. При введении в реакционную среду 1,14 толуола получают более мелкодисперсный полимер. А. Петрашко

5П114. Процесс полимеризации. Foster Robert Everett, Whitman Gerald Messner. Polymerization process [E. I. du Pont de Nemours and Co.].

Пат. США 2851451, 9.09.58.—Твердый полиэтилен получают полимеризацией этилена с использованием в качестве катализатора восстановленной обезвоженной фосформолибденовой к-ты, валентность молибдена в которой < 4. Обезвоженная к-та имеет общую ф-лу  $P_2Mo_xO_y$ , где  $x$  и  $y$  находятся соответственно в пределах от 20 до 24 и от 3 до 51. Восстановление фосформолибденовой к-ты осуществляют действием  $H_2$  при т-ре 350—500° (или 80—225°) и давл. 28—175  $kg/cm^2$ . Площадь поверхности получаемого катализатора составляет ≥ 100  $m^2/g$ . Восстановление катализатора и полимеризацию этилена можно проводить в присутствии небольшого кол-ва Mg (или Zn), вводимого в фосформолибденовую к-ту перед ее восстановлением или перед полимеризацией. Напр., 7,2 г восстановленной фосформолибденовой к-ты, 0,8 г Mg-стружки и 87 г очищ. ксилола нагревают в посеребренном автоклаве емк. 400 мл при т-ре 100—225° и вводят этилен, поддерживая давл. 35—175  $kg/cm^2$  в течение всего процесса. Через 12 час. удаляют р-ритель в вакууме, полимер (77 г) экстрагируют кипящим ксилолом, осаждают метанолом и центрифугируют. Получают очищ. полиэтилен с приведенной вязкостью 3,16—4,31 (конц-ия 0,1% в тетрагидронафталине при 125°), из которого можно изготавливать прессованием при 170° эластичные пленки с прочностью на разрыв 178—233  $kg/cm^2$  и удлинением 1050—1428%.

Д. Бронз  
5П115. Полимеризация этилена. Seed Leslie. Ethylene polymerisation. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 814665, 10.06.59.—Полиэтилен с плотностью > 0,925  $g/cm^3$  получают полимеризацией этилена в присутствии 0,01—5%  $H_2$  (от этилена) и в качестве катализатора соединения ф-лы  $RN=NX$ , где R — алфатич. радикал и X — любой радикал, связанный с атомом N через атом С. Вместо  $H_2$  в р-цию можно вводить  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  или их смесь. Полимеризацию проводят при т-ре < 150° и давл. > 500 атм (обычно 1000—2000 атм). В качестве катализаторов, отвечающих указанной ф-ле, используют, в частности, диметилловый и диизопропиловый эфиры α,α'-азодизомасляной к-ты, а также α,α'-азодиметилвалеронитрил, α,α'-азодизобутиронитрил и подобные азонитрилы. Напр., в стальном реакторе помещают 0,5 ч. 2,6%-ного р-ра диизопропилового эфира α,α'-азодизомасляной к-ты в петроэфире (т. кип. 60—80°), а затем трижды с целью очистки нагнетают этилен, поднимая давление до 10 атм, и снова выпускают его из реактора. В очищенный таким образом реактор вводят водород до давл. 5 атм, а затем этилен до давл. 500 атм (0,081%  $H_2$  от веса этилена). Реактор нагревают в течение 20 мин. до 90°; при этом давление в аппарате достигает 1000 атм и постепенно снижается по мере протекания полимеризации. Когда давление достигнет 975 атм, вводят дополнительно этилен до давл. 1000 атм и эту операцию повторяют 4 раза, после чего реактор охлаждают. Общее время проведения процесса 1 час. 43 мин. Выход полимера 7,8 ч. Содержание в полимере кристаллич. фазы 62%, плотность 0,941  $g/cm^3$ , т-ра размягчения по Вика 102°, ударная прочность 190  $kg/cm^2$ . А. Петрашко

5П116. Катализатор и способ полимеризации. Gresham William Frank, Merckling Nikolaus George. Polymerization catalyst and process [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2872439, 3.02.59.—Этилен полимеризуют в среде инертного р-рителя при т-ре 0—300° с использованием в качестве катализатора продукта р-ции хлористого вольфрама и тетраалкилолова с 4—18 атомами С в алкильной группе (в частности, тетрабутилолова) при мол. соотношении тетраалкилолова и хлористого вольфрама = 4. Катализатор используют в кол-ве 0,001—10% от веса этилена. Напр., 0,005 моля  $WCl_6$  диспергируют в 100 мл циклогексана и к дисперсии добавляют 0,02 моля тетрабутилолова. Полученный р-р вводят в атмосферу  $N_2$  в реактор, который вакуумируют, продавливают  $N_2$  и

спова вакуумируют. Реактор затем нагревают до 150°, наполняют этиленом до давл. 70 атм, смесь перемешивают 30 мин., поднимают т-ру до 200° и перемешивают при этой т-ре еще 30 мин. Полученный полимер отфильтровывают и промывают смесью метилового спирта и HCl (к-ты), затем смесью метилового спирта и р-ра NaOH и окончательно ацетоном. Получают 21 г сухого полимера с плотностью 0,95 г/см<sup>3</sup>, который можно применять для произ-ва пленок, для нанесения на провода, а также для прессования изделий сложной конфигурации. Помимо полиэтилена по описанному способу можно получать полимеры и сополимеры пропилена, бутадина, стирола, циклоалкенов и других ненасыщ. соединений.

**5П117. Способ получения полиэтилена.** Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Äthylens [Badsche Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1026961, 17.09.59.—При полимеризации этилена в присутствии катализаторов, состоящих из галогенидов Ti и полутораклористого или двухлористого этилалюминия, к смеси катализаторов добавляют 0,1—0,9 моля (считая от Al-органич. соединения) в-ва, образующего с катализатором комплексные соединения, напр., высшего алифатич. простого эфира (дипропилового, дибутилового или диамилового эфира) 1,4-диоксана, или ароматич. простого эфира (анизола). Эти добавки предотвращают образование низкомолекулярных маслянистых полимеров и повышают степень полимеризации твердых полимеров. Напр., к 2800 ч. октана добавляют в отсутствие O<sub>2</sub> и влаги 2,8 ч. диизобутилового эфира, 5,7 ч. TiCl<sub>4</sub> и 7,5 ч. полутораклористого этилалюминия, нагревают р-р при одновременном пропускании N<sub>2</sub> до 50°, после чего при интенсивном перемешивании вводят этилен, поддерживая охлаждением т-ру 60—70°. После введения 220 ч. этилена прерывают процесс и образовавшийся полимер промывают и сушат. Получают 220 ч. белого порошкообразного полиэтилена с вязкостью 0,544; при полимеризации без добавки диизобутилового эфира полимер имеет вязкость 0,214.

**5П118. Способ получения полиэтилена.** Procédé de préparation de polyéthylènes [Union Chimique Soc. An.]. Бельг. пат. 546600, 23.10.59.—Полиэтилен получают полимеризацией газообразного или растворенного этилена при т-ре > 10° и давл. ≤ 100 атм в присутствии металлоорганич. соединения щел. металла типа металлалкила (напр., амил-Na) и соединения металла IV группы (напр., TiCl<sub>4</sub>). Аналогично можно получать сополимеры этилена добавлением к газообразному этилену при полимеризации небольшого кол-ва пропилена. Р-р 4 г TiCl<sub>4</sub> в 150 мл изоктана помещают в автоклав, добавляют суспензию 8 г амил-Na в 50 мл пентана и вводят этилен под давл. 50 атм; т-ра в процессе введения этилена поднимается от 20 до 30° и затем медленно снижается до 20°. Процесс проводят 74 час. при 20°. Образовавшийся полиэтилен, пропитанный изоктаном, сушат под вакуумом, промывают метанолом, горячей 5%-ной HCl для разрушения катализатора, затем горячей водой до нейтр. р-ции, отжимают и сушат. Выход 30 г белого полиэтилена, имеющего средний мол. в. 225 000 и т. пл. ~125°.

**5П119. Очистка полиолефинов, полученных в присутствии соединений металлов в качестве катализаторов.** Bartolomeo Frank A., Ledbetter Harvey D., McDuff James M. Purification of polymerized olefins prepared with catalytic metal compounds [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2827445, 18.03.58.—Для очистки полиэтилена и других полиолефинов, полученных полимеризацией с металлоорганич. катализаторами, полимер сначала обрабатывают при 0—100° избытком (по отношению к загрязнениям) реагента, способного взаимодействовать с загрязняющими полимер соединениями металла. В качестве таких в-в ис-

пользуют перекиси (напр., перекись лаурилола, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), соляную к-ту, хлор и т. п. Далее полимер обрабатывают избытком жирной к-ты с 2—30 (или 4—20) атомами С и солибилизированные таким образом металл. загрязнения экстрагируют неполярным р-рителем, напр., бензиновыми и высшими углеводородными фракциями. Полиолефины, очищенные по этому способу, содержат ≤ 0,0025% соединений Ti. Напр. 100 г полиэтилена, полученного полимеризацией этилена в присутствии (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al и TiCl<sub>4</sub> в смеси насыщ. углеводородов с т. кип. 168—210°, диспергируют в 800 мл алифатич. углеводородной фракции с т. кип. 168—210°, добавляют 1 г перекиси лаурилола, перемешивают, постепенно нагревая до 80°, вводят 7 г лауриновой к-ты, нагревают еще 2 часа при 80°, отфильтровывают, заливают свежим р-рителем, добавляют 4 г лауриновой к-ты, перемешивают 2 часа при 80°, фильтруют, промывают бензином и ацетоном и сушат. Полимер содержит только 0,002% соединений Ti.

**5П120. Способ улучшения свойств полиэтилена.** Keicher Georg, Stärk Ernst. Verfahren zur Vergütung von Polyäthylen [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 1026070, 24.12.59.—В полиэтилен, полученный при низком давлении, вводят в качестве антиоксиданта 0,01—4% (лучше 0,02—2%) ксиленола, при необходимости частично (на 12—30%) гидрированного и содержащего в качестве заместителя терпенового радикала. Напр., порошкообразный полиэтилен низкого давления развальцовывают на нагретых до 135° вальцах в шкурку толщиной 0,6 мм, добавляют 0,2% бесцветного изоборнил-1,2,4-ксиленола, вновь вальцуют 9 мин. при тщательном перемешивании и прессуют композицию в виде пластин толщиной 1 мм в течение 6 мин. при 155° и 200 кг/см<sup>2</sup>. Полученные образцы имеют по сравнению с аналогичными образцами, не содержащими стабилизатора, в 19 раз большую термоокислительную стойкость (последнюю определяют как продолжительность нагревания при 120° на воздухе до излома образца при изгибе в холодном состоянии). М. Альбам

**5П121. Вулканизуемые и вулканизованные продукты из полиэтилена и способ их производства.** Canterino Peter J., De Vault Albert N. Vulcanizable and vulcanized products from polyethylene and process for their production [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2850490, 2.09.58.—Полимер алифатич. олефина обрабатывают галоидирующим агентом в течение 1—30 час. при 150—300° и затем частично дегалоидируют при т-ре ≥ 175°. После удаления галоидоводородных к-т или их солей получают ненасыщ. (2—15% двойных связей) полимеры, содержащие ≤ 10 вес.% связанного галоида. В качестве галоидирующих агентов используют Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> и их подходящие производные, напр., CCl<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. В вулканизуемые смеси можно вводить 5—75 вес. ч. наполнителей — сажи, графита, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или малахита. Напр., 150 г полиэтилена с мол. в. 13 640, полученного полимеризацией этилена на хромовом катализаторе при 160° и 28 атм, хлорируют в реакторе с мешалкой действием 66 г Cl<sub>2</sub> в течение 4 час. при 160° и облучении УФ-светом. Продукты р-ции затем нагревают 8 час. до 250° для полного дегидрохлорирования, после чего продувают CO<sub>2</sub> для удаления HCl. Готовый продукт содержит 5,05% Cl и 6,9% двойных связей, 100 вес. ч. продукта смешивают на горячих вальцах с 2 ч. стеариновой к-ты. 2 ч. S, 5 ч. ZnO, 1 ч. монобензилового эфира гидрохинона, 1,5 ч. N,N-диметил-S-трибутилсульфенилдитиокарбамата и вулканизуют 45 мин. при 150°. Получают гибкий кежоподобный материал с сопротивлением разрыву 71 кг/см<sup>2</sup> и относительным удлинением 92%, неразрушимый в толуоле. Добавление в смесь 50 вес. ч. сажи позволяет получить твердый продукт.

**5П122. Способ улучшения стойкости полиэтилена к окислению.** Schmitz Karl, Peterlein Karl,

Hofmann Paul. Verfahren zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit von Polyäthylen [Gelsenberg Benzin A.-G.]. Пат. ФРГ 1053780, 17.09.59.—Для улучшения стойкости полиэтилена к окислению к реакционной смеси до или во время полимеризации этилена добавляют небольшое кол-во (0,01—0,5 вес.%) фентазина и (или) 1,2-арилентиазинов. Напр., при добавлении 0,1% фентазина к порошкообразному полиэтилену, полученному при низком давлении, в процессе прессования пленки толщиной 0,4 мм в течение 5 час. под давл. 0,05 кг/см<sup>2</sup> приведенная вязкость полимера не понижается. При использовании в качестве стабилизатора N,N'-дифенилгуанидина снижение вязкости в аналогичных условиях составляет 65,4%.

М. Альбаи

5П123. Композиция из полиэтилена и воска и способ их совмещения. Leatherman Gerald T., Detter Clyde V. Polyethylene-wax composition and process of blending same [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2882246, 14.04.59.—Парафин, канделильский, карнаубский, спермацетовый или монтан-воск с т. пл.  $\geq 38^\circ$ , предназначенные для использования в покрытиях и литевых составах, а также для переработки горячим прессованием, сплавляют с 0,1—10% полиэтилена. Т-ра плавления таких композиций выше, чем чистого воска. Применяемый полиэтилен имеет плотность 0,92—0,97 г/см<sup>3</sup> и т. пл. 113—127°; его получают полимеризацией этилена с использованием в качестве катализатора CrO<sub>3</sub>, нанесенной на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>. Напр., композиция на основе парафина, содержащая 4,75% полиэтилена с мол. в. 47340, т. пл.  $\sim 120^\circ$  и плотностью 0,957 г/см<sup>3</sup>, имеет т. пл. 110°. Полиэтилен с указанными характеристиками получают полимеризацией 2%-ного р-ра этилена в жидком углеводородном р-рителе в контакте с катализатором, представляющем собой 2% CrO<sub>3</sub> (1,03% Cr<sup>6+</sup>), нанесенной на смесь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95%) и SiO<sub>2</sub> (5%), обработанную водн. р-ром HF. Катализатор содержит 10% F. Полимеризацию проводят в течение 4 час. при 133° и давлении, достаточном для удержания реакционной среды в жидкой фазе. Полиэтилен сплавляют с воском при 121°.

А. Петрашко

5П124. Смесь полистирола и полиэтилена, модифицированная минеральным маслом, и способ ее получения. Salyer Ival O., Slocombe Robert J. Mineral oil modified polystyrene-polyethylene blend and process of making same [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2834746, 13.05.58.—Композицию, содержащую 90—99 (или 96) вес. ч. полистирола с мол. в. 50 000—100 000 и 1—10 (или 2,5) вес. ч. полиэтилена с мол. в.  $\geq 6000$ , пластифицируют добавлением 1—5 (напр. 1,5) вес.% (от общего веса смеси) минер. масла, состоящего в основном из алифатич. углеводородов, 80% которых имеет т. кип.  $\sim 300^\circ$ . Композицию получают полимеризацией стирола в массе в присутствии набухшего или растворенного полиэтилена и минер. масла. Материал обладает большой прочностью, эластичностью и большим относительным удлинением при растяжении.

Г. Марголина

5П125. Способ получения полифторуглеводородных восков термической деструкцией политетрафторэтилена. Fischer Edgar. Verfahren zur Herstellung von Fluorcarbonwachsen durch thermischen Abbau von Polytetrafluoräthylen [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1049099, 6.08.59.—Политетрафторэтилен нагревают при т-ре  $> 327^\circ$ , лучше при 400—500°, в расплаве смеси солей щел. и тяжелого металлов, напр. смеси KCl и CuCl<sub>2</sub>. Получают воскоподобные продукты с очень низкой поверхностной энергией, применяемые, напр., в качестве пропиток. Напр., смесь 170 вес. ч. CuCl<sub>2</sub> и 200 вес. ч. KCl расплавляют в реторте с мешалкой; при 450° загружают 100 вес. ч. отходов политетрафторэтилена и перемешивают 20 мин. при 450—480°. Над темным сле-

ем расплава солей образуется легкий, прозрачный слой, из которого получают 96 вес. ч. белого хрупкого воска с высоким содержанием кристаллич. фазы и т. пл.  $> 300^\circ$ .

М. Альбаи

5П126. Способ получения низкомолекулярных полимеров трифторхлорэтилена. Sieglitz Adolf, Scherer Otto, Fischer Edgar. Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Trifluorchloräthylenpolymerisaten [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1052969, 1.10.59.—Трифторхлорэтилен полимеризуют в жидкой фазе в присутствии перекиси трихлоракрила в качестве катализатора и при необходимости в присутствии полностью фторированных олефинов. Полимеризацию можно также вести в присутствии р-рителя, напр., тетрафторэтилена. Получают низкомолекулярные полимеры с высокой стойкостью к действию сильных окислителей и минер. к-т, применяемые в качестве смазочных в-в, пластификаторов и уплотняющих материалов. Напр., в толстостенную стеклянную трубку, запаянную с одного конца, помещают 0,1 вес. ч. перекиси трихлоракрила, вакуумируют до  $10^{-2}$  мм рт. ст., охлаждают до  $-70^\circ$ , вводят в трубку 20 вес. ч. трифторхлорэтилена, который при этом конденсируется, запаявают трубку без доступа O<sub>2</sub>, нагревают ее сначала до 20°, а затем помещают на 48 час. в баню с т-рой 50°. После удаления летучих получают 16,2 вес. ч. белого твердого воска (т. пл. 200—210°; содержит 50% F, 30% Cl, 20% C).

М. Альбаи

5П127. Сополимеры винилхлорида и 2-хлораллилдидиендиацетата. Thompson Bruce R., Stansbury Harry A., Jr. Copolymers of vinyl chloride and 2-chloroallylidene diacetate [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2853477, 23.09.58.—Термопластичные смолы получают сополимеризацией винилхлорида с 5—25% (обычно  $\leq 10\%$ ) 2-хлораллилдидиендиацетата. Полимеризацию проводят в блоке, эмульсии, суспензии или р-ре при 30—70° с использованием в качестве инициаторов органич. или неорганич. перекисей. Процесс проводят до такой степени, пока  $\geq 70\%$  (обычно  $\geq 80\%$ ) взятого 2-хлораллилдидиендиацетата не вступит в сополимеризацию с винилхлоридом. Напр., в ампулу помещают 9 г винилхлорида, 1 г 2-хлораллилдидиендиацетата и 0,4 мл 25%-ного р-ра перекиси ацетила в диметилфталате. Ампулу с содержимым продувают азотом, запаявают и нагревают 6,5 час. на водяной бане при 40°. Выход сополимера 1 г (конверсия 10%). Содержание в сополимере связанного винилхлорида 71,8%, приведенная вязкость 0,31. Описанные сополимеры перерабатывают в изделия прессованием при нагревании или экструзией.

А. Петрашко

5П128. Полимеры винилхлорида, пластифицированные смесью морфолидов. Magne Frank C., Skau Evald L., Mod Robert R. Vinyl chloride polymers plasticized with morpholine mixture [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2863845, 9.12.58.—Полвинилхлорид и сополимеры винилхлорида и винилацетата пластифицируют смесью морфолидов насыщ., моноолефиновых, полиолефиновых и эпоксицированных жирных к-т растительных масел (напр., хлопкового). В пластификаторе содержится 1—9% морфолидов насыщ. к-т, считая от веса всех морфолидов и  $< 10\%$  морфолидов полиолефиновых к-т, считая от веса всех ненасыщ. и эпоксицированных морфолидов. В качестве исходного материала для получения пластификатора применяют гидрированное или эпоксицированное хлопковое масло. Пластификатор используют в кол-ве 10—80 ч. на 100 ч. полимера. Описываемые пластификаторы прочно связываются полимером и не склонны к выпотеванию. Напр., 100 г к-т хлопкового масла (йодное число 113,7) и 32 г морфолина растворяют в 400 мл ацетона при 40°. При охлаждении до 3° из р-ра выпадают кристаллы солей морфолина, ко-



которые после 48 час. стояния отфильтровывают. Фракционной кристаллизацией удаляют соли насыщ. к-т в таком кол-ве, чтоб их остаток не превышал 1—9% от смеси всех морфолидов. Маточный р-р упаривают, остаток растворяют в 20 мл бензола, р-р кипятят 16 час., удаляя выделяющиеся пары воды, и получают морфолиды с йодным числом 102,4. 71,4 г смешанных морфолидов обрабатывают 25,8 г надбензойной к-ты в 580 мл хлороформа при 0°. Эпоксидирование продолжают, пока содержание эпоксигрупп не достигнет 0,78 моля на 1 моль продукта р-ции. Ненасыщ. и эпоксидированные морфолиды применяют в качестве пластификаторов для сополимера винилхлорида и винилацетата (95 : 5). Композиция, содержащая (в %) 63,5 сополимера, 35 пластификатора, 0,5 стеариновой к-ты и 1 карбоната Pb, имеет следующие свойства (приведены данные для композиций, пластифицированных морфолидами эпоксидированных к-т, морфолидами ненасыщ. к-т и ди-2-этилгексилфталатом): прочность на разрыв ( $\text{кг/см}^2$ ) 205, 195, 213; модуль упругости при 100%-ном удлинении ( $\text{кг/см}^2$ ) 103, 92, 112; удлинение при разрыве (%) 290, 300, 300; т-ра хрупкости —17, —41, —33°.

А. Петрашко

**5П129.** Способ стабилизации эмульсионных полимеров и сополимеров винилгалогенидов. Roos Ernst, Lober Friedrich, Koerner Jürgen. Verfahren zur Stabilisierung von nach dem Emulsionsverfahren gewonnenen Polymerisaten und Mischpolymerisaten aus Vinylhalogeniden [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1039743, 19.11.59.—В качестве стабилизаторов против действия тепла и света для эмульсионных полимеров и сополимеров винилгалогенидов

применяют пиразолы общей ф-лы  $\text{NHC(R)}=\text{C(R')-C(R'')=N}$ , где R, R' и R'' — атомы H или галоида, а также алкилы, аралкилы или арилы, которые могут иметь в качестве заместителей атомы галоидов, OH или алкоксигруппы. Стабилизаторы хорошо совмещаются с полимерами и физиологически безвредны. Напр., при переработке поливинилхлорида, содержащего 1% 3,5-дифенилпиразола, без пластификатора на вальцах при 175° шкурка в течение 15 мин. остается светлой; одновременно значительно улучшается светостойкость.

М. Альбам

**5П130.** Поливинилхлорид, стабилизированный фосфатами щелочных металлов и оловоорганическими солями. Haefner Albert J., Montgomery Charles W. Polyvinyl chloride with alkali metal phosphate and organotin salt [Ethyl Corp.]. Пат. США 2868765, 13.01.59.—Поливинилхлорид или сополимер, содержащий  $\geq 90\%$  связанного винилхлорида, стабилизируют против действия тепла введением 0,001—0,07 вес.% (от полимера) фосфата щел. металла и 0,1—10 вес.% оловоорганич. соли, напр., дилаурата, диацетата или малеината дбutilолола.

А. Ж.

**5П131.** Поливинилхлорид, стабилизированный трехкомпонентным стабилизатором. Canarios Chrysosthenis M. Vinyl chloride resin stabilized with three component stabilizer [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2868745, 13.01.59.—В качестве термостабилизатора для поливинилхлорида применяют смесь 0,5—30% (обычно 2—15%) 3,6-эндометилен- $\Delta^4$ -тетрагидрофталового ангидрида, 0,1—10% 4,4'-тио-бис-(6-трет-м-крезола) и необходимого до 100% кол-ва Sn, Pb, Zr, Hg, Cd, Zn, Mg, Ba, Sr или Ca-соли пальмитиновой, стеариновой, лауриновой, линолевой, олеиновой, рицинолевой или нафтенных к-т, к-т таллового масла или канифоли. Стабилизирующую смесь применяют в кол-ве 0,5—10 ч. на 100 ч. полимера. Напр., 1,9 ч. Ba- и Cd-солей смеси лауриновой (10%) и стеариновой (90%) к-т (Cd:Ba = 3:2), 0,1 ч. 4,4'-тио-бис-(6-трет-м-крезола), 0,15 ч. 3,6-эндометилен- $\Delta^4$ -тетрагидрофталового ангидрида, 45 ч. диоктил-

фталата и 2 ч. эпоксидированного соевого масла смешивают на нагретых до 165° вальцах со 100 ч. поливинилхлорида. Образцы из полученной композиции толщиной ~1,6 мм подвергают тепловому старению в термостате при 176°, при этом они не обнаруживают потемнения, свидетельствующего о тепловой деструкции. Исключение из стабилизирующей смеси любого из указанных компонентов резко ухудшает эффективность стабилизатора.

А. Петрашко

**5П132.** Способ получения растворимого в воде поливинилового спирта. Langbein Werner. Verfahren zur Herstellung von in Wasser löslichen Polyvinylalkoholen [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1038756, 26.02.59.—Сложные виниловые эфиры низших жирных к-т полимеризуют в присутствии органич. перекисей вместе с 0,1—10% (лучше 0,2—5%) простого винилового эфира, содержащего алифатич. радикал, имеющий  $\geq 6$  атомов C, после чего полученные сополимеры гидролизуют. Получают растворимый в воде поливиниловый спирт (I), 4%-ный водн. р-р которого имеет вязкость  $> 100 \text{ спуз}$ ; этот I можно использовать в качестве защитного коллоида при эмульсионной или суспензионной полимеризации, а также в качестве загустителей для паст из красителей и клеев на основе поливинилацетата. Напр., 995 вес. ч. винилацетата смешивают с 5 вес. ч. винилоктадецилового эфира, растворяют в 550 вес. ч. метилацетата, добавляют 8,5 вес. ч. перекиси лауроила, кипятят ~20 час. до снижения содержания мономеров  $< 1\%$ , добавляют 5700 вес. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и перемешивают до получения однородного р-ра. Затем р-р постепенно приливают при т-ре кипения в течение 2 час. к смеси 3500 вес. ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 75 вес. ч. 20%-ного р-ра NaOH в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , кипятят еще 5 час., охлаждают, отсасывают образовавшийся I, промывают  $\text{CH}_3\text{OH}$  до нейтр. р-ции и сушат при 40°. Вязкость 4%-ного водн. р-ра полученного I составляет ~5000 спуз.

М. Альбам

**5П133.** Способ получения поливинилового спирта с высокой степенью оксикалкилирования. Broderick Aubrey Ernest. Production of highly hydroxyalkylated polyvinyl alcohols [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2844570; 2844571, 22.07.58.—По пат. 2844570 способ получения поливинилового спирта (I) с высокой степенью оксикалкилирования и растворимого в воде и диоксана состоит в том, что I обрабатывают при 10—45°  $\alpha$ -окси-алкиленом, содержащей 2—3 атома C. В р-цию вводят 4,5—13 вес. ч. окиси алкилена на 1 вес. ч. I. При использовании 8 ч. окиси алкилена на 1 ч. I получают оксикалкилированные продукты, растворимые в ацетоне, ацетонитриле и диоксане. Р-цию проводят в присутствии щел. катализатора. Напр., 98,6 г поливинилацетата (соответствует 50,4 г поливинилового спирта) подвергают алкоголизу действием 818,2 г метилового спирта в присутствии 2,5 г KOH, добавляя спиртовой р-р полимера к р-ру щелочи в течение 4 час. Полученную тонкую дисперсию поливинилового спирта в метаноле вакуумируют для удаления р-рителя, одновременно добавляя диоксан для поддержания постоянного кол-ва жидкости. К р-ру добавляют 72,6 г метоксизопропанола, продувают  $\text{N}_2$  и при непрерывном перемешивании по каплям в течение 1 часа вводят 34 г 22%-ного водн. р-ра NaOH, поддерживая т-ру 6—16°. Смесь охлаждают до 2—3° и добавляют 604,7 г жидкой окиси этилена (II); р-цию проводят 31 час при 3—23°, после чего дополнительно вводят 299,7 г охлад. II и выдерживают 120 час. при 23—33,6°. По окончании процесса реакционную смесь вакуумируют для удаления непрореагировавшей II (25,7 г), полученный р-р продукта р-ции нейтрализуют конц. водн. и лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , после чего р-ритель удаляют при 88° и давл. 1—9 мм рт. ст. Вышедший полимер отделяют декантацией и сушат до постоянного веса при 64°. Оксикалкилированный I получают в кол-ве

871,7 г в виде вязкой жидкости, растворимой в диоксане, ацетонитриле и ацетоне. Уд. вязкость 0,2%-ного водн. р-ра полимера при 20° составляет 0,109, а 0,2%-ного р-ра в ацетонитриле 0,132. Весовое отношение присоединенной II к звену I составляет 17,4:1. По пат. 2844571 оксэтилированный и оксипропилированный I, не содержащий образующих золу примесей, получают р-цией окиси алкилена с I в соотношении 4,5—10:1 в ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде или диметилацетамиде в отсутствие катализатора или с использованием в качестве катализаторов третичных аминов при т-ре 50—150° (обычно > 80°). Напр. в автоклав помещают 63 г смеси I с метанолом (25 г сухого полимера), которую вакуумируют при 20—30° и 2 мм рт. ст. Нижнюю часть реактора охлаждают смесью ацетона и сухого льда и вводят 345,9 г безводн. II. Автоклав заполняют N<sub>2</sub> и нагревают 35 мин. до 60°; при этом давление поднимается до 5,27 атм. Нагревание затем прекращают и дальнейший подъем т-ры осуществляется за счет экзотермич. тепла; при этом т-ра и давление достигают максимально 127° и 22,5 атм через 4,5 часа. По окончании р-ции содержимое автоклава вакуумируют 4,25 часа при 51° и давл. 2 мм рт. ст. (при этом выделяют 30,3 г II), полимер в реакторе растворяют в ацетоне и выделяют из р-ра сушкой при 64—65°. Получают 338,3 г полимера, полностью растворимого в ацетоне, ацетонитриле, диоксане и воде. Уд. вязкость 0,2%-ного водн. р-ра полимера составляет 0,074, а 0,2%-ного р-ра в ацетонитриле 0,049. В готовом продукте кол-во связанной II на звено I составляет 12,6:1, содержание OH-групп 3,7%. А. Петрашко

**5П134. Эфиры тетрагидропиранметанола и кислот акрилового типа и их полимеры.** Lal Joginder. Acrylate monomers and polymers of tetrahydropyran methyl alcohol [H. D. Justi & Son, Inc.]. Пат. США 2877208,

10.03.59.—Патентуются эфиры ф-лы  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{X})=\text{CH}_2$  (X = H, Cl, Br или низший алкил), в частности, эфиры тетрагидропиран-2-метанола и акриловой, α-метакриловой и α-хлоракриловой к-т и их полимеры. Полимеризацию эфиров проводят в массе, суспензии или в р-ре с использованием перекисных инициаторов, а также в присутствии сополимеров метилметакрилата и стирола, метилметакрилата, стирола и акриловой к-ты, метилметакрилата, стирола, акриловой к-ты и акрилонитрила. Пример. 116 г тетрагидропиран-2-метанола смешивают с 95 г ледяной метакриловой к-ты и 200 мл бензола. В р-р добавляют 3 г п-толуолсульфокислоты, смесь 3 г гидрохинона и 3 г ди-β-нафтил-л-фенилендиамина в качестве ингибитора и кипятят, удаляя выделяющуюся воду. Когда кол-во выделившейся воды достигнет 18,3 мл, р-ритель и избыток метакриловой к-ты отгоняют под вакуумом и продукт р-ции фракционируют в вакууме; получают 147 г метакрилового эфира тетрагидропиран-2-метанола с т. кип. 93°/2,7 мм, который отмывают от примеси метакриловой к-ты и гидрохинона разб. р-ром NaOH, затем водой, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляют 1 г ди-β-нафтил-л-фенилендиамина и вторично перегоняют в вакууме. Очищ. эфир имеет  $n_D^{25}$  1,4598,  $d_4^{25}$  1,0268. Смесь 30 г полученного эфира и 270 г метилметакрилата, содержащего 3 г перекиси бензоила, добавляют к 900 мл воды, в которой растворено 4 г крахмала. Реакционную массу перемешивают быстроходной мешалкой (1200 об/мин) и нагревают 6 час. при 70—75° в атмосфере N<sub>2</sub>. После окончания процесса полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат; выход 215 г. Соплимеры описанного типа можно использовать в качестве клеев, в зубопротезной технике и т. п. А. П.

**5П135. Способ получения полимеров акролеина.** Schweitzer Otto. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Acroleins [Deutsche Gold- und Silber-

Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1062012, 31.12.59.—Акролеин или его α-замещ. производные полимеризуют при ~20° с использованием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или SO<sub>2</sub> в качестве катализатора, в присутствии воды, напр., в воде, эмульсии и смачивателя. В результате полимеризации получают высокомолекулярные продукты, нерастворимые в воде и большинстве р-рителей и применяемые для получения пленок, покрытий и в качестве вспомогательных в-в в текстильной про-сти. Для получения растворимых в воде полимеров р-цию ведут в присутствии больших кол-в катализатора. Напр., 100 г акролеина эмульгируют в 300 г воды; в эту эмульсию пропускают в течение 1 мин. при перемешивании ток SO<sub>2</sub> (т-ра при этом повышается до 43°), после чего оставляют стоять на несколько часов. Выпавший полимер отсасывают, промывают водой и сушат под вакуумом над CaCl<sub>2</sub>. Выход 65%. М. Альбан

**5П136. Полимеры алкениларилоксисукусных кислот.** D'Alerio Gaetano F. Polymeric alkenylaryloxyacetic acid [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2850465, 2.09.58.—Патентуются полимеры алкениларилоксисукусных к-т ф-лы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{ArOCH}_2\text{COOH}$ , где R = H или CH<sub>3</sub>, а Ar — арилен (в частности полимеры 2-винилфеноксисукусной и 4-изопропенилфеноксисукусной к-т) или сополимеры к-т указанной выше ф-лы и стирола, бутадиена, акрилонитрила, малеиновой к-ты или метилметакрилата. Указанные сополимеры можно обрабатывать эпоксидными смолами при диизоцианатами для превращения в неплавкое нерастворимое состояние. При взаимодействии 40—120 ч. диизоцианата со 100 ч. сополимера алкениларилоксисукусной к-ты и стирола (1:3—10) получают пенопласты. Описываемые полимеры применяют также в качестве аппретурирующих в-в, покрытий, клеев или пресскомпозиций. Напр., р-р винилфенолата Na, полученный из 90 ч. 2-винилфенола, 20 ч. NaOH и 350 ч. воды, прибавляют в течение 1 часа при перемешивании к 50%-ному р-ру бромацетата Na при 75°; смесь перемешивают 1 час при 85°, подкисляют разб. HCl до pH 2, полученную 2-винилфеноксисукусную к-ту (I) отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из CCl<sub>4</sub>. К 7%-ному р-ру I в сухом ксилоле добавляют 3 % (от I) перекиси бензоила, удаляют воздух при -60° и полимеризуют 18 час. при 110° в атмосфере N<sub>2</sub>. По окончании полимеризации ксилол отгоняют под вакуумом и получают чистую поли-I. Аналогично получают гомополимеры 4-изопропенил-, 3-винил-, 4-винил- и 3-изопропенилфеноксисукусных к-т, а также винил- и изопропенилфеноксисукусных к-т. 7 ч. I, 63 ч. стирола и 0,5% перекиси бензоила (от веса мономеров) растворяют в 1000 ч. сухого ксилола и полимеризуют 15 час. при 80°. Получают сополимер, растворимый в дихлорэтаноле и толуоле. При смешении 100 ч. полученного полимера с 10 ч. диглицидилового эфира бис-фенола и 1% этилендиамина получают терморезактивную смолу. И. Фодиман

**5П137. Полимеры аллиларилоксисукусных кислот.** D'Alerio Gaetano F. Polymeric allylaryloxyacetic acids [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2850466, 2.09.58.—Патентуются полимеры аллиларилоксисукусной к-ты общей ф-лы  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ROCH}_2\text{COOH}$  (где R — арилен), в частности, гомополимеры 3- и 4-аллилфеноксисукусной к-ты, а также сополимеры этих к-т с винильными мономерами, напр., со стиролом, бутадиеном, акрилонитрилом, малеиновой к-той или метилметакрилатом. Указанные полимеры и сополимеры можно переводить в неплавкое состояние действием полиэпоксидов и органич. диизоцианатов; в последнем случае, напр., при взаимодействии 40—120 ч. органич. диизоцианата со 100 ч. сополимера аллиларилоксисукусной к-ты и стирола (мол. отношение 1:3—10) могут быть получены пенопласты. В других случаях полимеры могут быть использованы в качестве аппретов, клеев или смол для

формования. Пример. Р-р 90 ч. 4-аллилфенола и 20 ч. NaOH в 350 ч. H<sub>2</sub>O прибавляют в течение 1 часа при перемешивании к 50%-ному водн. р-ру BrCH<sub>2</sub>COONa при 75°; смесь перемешивают 1 час при 85°, подкисляют разб. HCl до pH 2, полученную 4-аллилфеноксиуксусную к-ту (I) отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из CCl<sub>4</sub>. К 7%-ному р-ру I в сухом ксилоле добавляют 4% (от к-ты) перекиси бензола, охлаждают до т-ры сухого льда, вакуумируют, продувают N<sub>2</sub> и полимеризуют 18 час. при 110°, после чего р-ритель удаляют под вакуумом и получают линейный растворимый гомополимер. И. Фодиман

5П138. Непрерывный способ полимеризации акрилонитрила. Mallison William Charles. Continuous process for the polymerization of acrylonitrile [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2847405, 12.08.58.—Полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила с различными растворимыми в воде винильными соединениями (метилакрилатом, аллиламином), содержащие в связанном виде  $\geq 85\%$  акрилонитрила, получают непрерывной полимеризацией в водн. среде. В зону р-ции при перемешивании непрерывно загружают воду, мономеры (в кол-ве 11—50% от веса всей смеси), р-р к-ты для придания среде pH 1—4 и компоненты окислительно-восстановительной системы в кол-ве 0,01—10% от веса мономеров (водорастворимые перекиси, хлорноватая к-та, сернистокислые соли при отношении восстановителя к окислителю от 1:5 до 4:1). Полимеризация проходит с конверсией 70% при т-ре 35°. Примерный состав загрузки (в кг/час): вода, содержащая 0,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 22,4; катализатор (водн. р-р, содержащий 15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 4,22% NaClO<sub>2</sub>) 1,02; мономер (97%-ный акрилонитрил) 11,7; длительность процесса 9 час., время отстаивания 1,7 час. Добавлением 10% карбоната Na быстро доводят pH дисперсии до 9, фильтруют и промывают осадок полимера на центрифуге; мол. вес продукта 75 000. М. Монастырская

5П139. Способ производства полиакрилонитрила. Stoy Artur. Způsob výroby polyakrylonitrilu. Чехосл. пат. 86304, 15.03.57.—Акрилонитрил (I), полученный прямым синтезом из C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и HCN и загрязненный примесями линейных тримеров ацетилена, сразу же после синтеза или после простой перегонки разбавляют водой, кол-во которой недостаточно для растворения всего I, так что образуются два слоя. Нижний слой, представляющий собой насыщ. водн. р-р I, практически не содержит примесей и этот р-р применяют непосредственно для полимеризации. Верхний слой, содержащий примеси, подвергают хим. обработке для удаления загрязнений, после чего очищ. I добавляют к исходному I. Выщелачивание I водой производится при пониженной т-ре ( $\leq 15^\circ$ ). К воде, применяемой для выщелачивания, можно добавлять восстановительный компонент окислительно-восстановительной системы, используемой при полимеризации. Напр., 60 мл I, содержащего 3% примесей, смешивают с 450 мл дистил. воды в делительной воронке при 20°. Нижний слой сливают в колбу, подкисляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 4, добавляют 0,15 г персульфата K в виде водн. р-ра; в течение 80 мин. т-ру поднимают с 27,2 до 43,4° и по завершении полимеризации полимер отсасывают, промывают горячей водой до отрицательной р-ции на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и сушат. Выход полимера 24 г. Верхний слой, имеющий объем 21 мл и содержащий почти 9% примесей, ~3% воды и 88% I, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, перегоняют, через дистиллат пропускают Cl<sub>2</sub> при ~20° и непрерывном перемешивании до  $n_D^{20} < 1,3938$  и продукт фракционируют на колонне. Фракцию 76—78,5°, содержащую 2% примесей, присоединяют к исходному I. В. Деулин

5П140. Способ получения растворимых в воде продуктов реакции полиакрилонитрила. Ebel Friedrich, Meyer Ernst. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Umsetzungsprodukten aus Acrylnitrilpolymerisaten [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат.

ФРГ 1052685, 27.08.59.—Полиакрилонитрил или сополимеры с преимущественным содержанием связанного акрилонитрила обрабатывают при т-ре  $\geq 80^\circ$  низшими алифатич. аминокислотами, возможно содержащими воду. Получают растворимые в воде вязкие смолы, применяемые в качестве клеев, грунтов, для проклейки бумаги и в качестве вспомогательных в-в в косметич. пром-сти. При обработке CH<sub>2</sub>O или к-тами при нагревании эти полимеры можно вновь переводить в нерастворимое в воде состояние. Напр., 33 ч. полиакрилонитрила и 150 ч. этаноламина нагревают 12 час. на кипящей водяной бане, разбавляют 450 ч. воды и испаряют р-р в распылительной сушилке при 92—95°. Получают 50 ч. порошкообразного материала, хорошо растворимого в воде. М. Альбам

5П141. Полимеры эфиров и амидов аллилоксиминовой кислоты. Caldwell John R., Hill Edward H. Polymers of allyloxamic acid esters and amide derivatives thereof [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2852496, 16.09.58.—Патентуются сополимеры 65—96 (или 90—75) % соединений, содержащих одну винильную группу (виниловые эфиры карбоновых к-т, винилалкилкетоны, алкилвиниловые эфиры, винилсульфамиды, винил- и винилиденгалогениды, винилуретаны, эфиры, амиды и нитрилы акриловой и метакриловой к-т, винилароматич. соединения и др.), и 4—35 (или 10—25) % эфиров или амидов аллилоксиминовой к-ты ф-л CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-N(R)C(=O)C(=O)OR' или CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-N(R)C(=O)C(=O)NHR''. В ф-лах R = H, алкил или оксалькил с 1—4 атомами C и R' — алкил с 1—4 атомами C, R'' — алкил с 1—6 атомами C, оксалькил с 2—4 атомами C, оксалькоксигруппа с 2—7 атомами C, пиридилалкил с 1—4 атомами C в алкиле, группа ф-лы (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NR<sub>2</sub>''' (m = 2—6 и R''' = H или алкил с 1—4 атомами C) или (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (n = 1—6, X = H, OH-, амино- или N-алкиламиногруппа с 1—4 атомами C, группа CONH<sub>2</sub> или SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). В частности, с этиловыми эфирами аллилоксиминовой и N-метил- или N-этилаллилоксиминовой к-т сополимеризуют этилен, стирол, акрилонитрил и метилметакрилат и полученные сополимеры используют для переработки в пленки. Сложноэфирные группы алкилаллилоксиминовых звеньев таких сополимеров можно превратить в соответствующие амидные группы обработкой первичными аминами и использовать полученные сополимеры для переработки в волокно. Напр., смесь (в г) 5 этилового эфира аллилоксиминовой к-ты, 20 стирола, 0,25 персульфата K, 0,25 бисульфита Na, 0,5 октадецилсульфата Na и 200 мл воды нагревают 20 час. при 50—53°. Полученный сополимер осаждают, добавляя Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, промывают водой и сушат. Получают 23 г сополимера, растворимого в хлороформе, CCl<sub>4</sub> и диоксане и содержащего 13% связанного эфира аллилоксиминовой к-ты. Из р-ра сополимера получают пленки, пригодные в качестве основы для фотоматериалов. 100 ч. сополимера, полученного так, как описано выше, растворяют в 500 ч. диоксана, добавляют 15 ч. моноэтаноламина, нагревают 2 часа при 40—45°, сополимер осаждают, промывают водой и сушат. Обработанный сополимер имеет звенья состава —CH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>NHC(=O)C(=O)NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]— и может быть использован для получения волокна.

А. Петрашко

5П142. Стабилизация полимерных N-винилпирролидонов сернистой кислотой или ее щелочными солями. Glickman Samuel A. Stabilization of polymeric N-vinyl pyrrolidones with sulfurous acid or alkali metal salts thereof. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2872433, 3.02.59.—Полимеры N-винил-2-пирролидона, N-винил-5-метилпирролидона и N-винил-4-метилпирролидона, а также сополимер N-винил-2-пирролидона и акрилонитрила стабилизируют против изменения цвета сернистой к-той или ее щел. солями, вводя стабилизаторы в кол-ве 0,2—1% в р-ры указанных полимеров. Напр., 10%-ный р-р поли-N-винил-2-пирролидо-



на, содержащий 0,5%  $\text{KHSO}_3$ , нагревают при т-ре кипения; при этом пропускание через р-р света с длиной волны 430 мμ составляет в исходном состоянии 96,5%, а после 1, 6, 24 и 48 час. кипячения соответственно 95,8, 93,8, 93,8 и 90,2% (для аналогичного нестабилизированного р-ра светопрозрачность составляет соответственно 95, 86, 77 и 67%). Окраска стабилизированного р-ра за это время изменяется от бесцветной до бледно-желтой, тогда как нестабилизированный р-р приобретает желто-оранжевый цвет. А. Петрашко

**5П143. Получение полимеров с карбоксильными группами на основе полиакриламида.** Friedlander Henry Z. Preparation of polymers containing carboxy groups from polymers of acrylamide [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2886558, 12.05.59.—Водные р-ры полиакриламидов, содержащих группы ф-лы  $\text{CON}(\text{R}')(\text{R}'')$  ( $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  — Н или алкил) и имеющих мол. в. 3000—250 000 (обычно 5000—150 000), обрабатывают щелочами (NaOH) при т-ре от 92° до т-ры кипения. При этом процессе 10—70% (обычно  $\leq 60\%$ ) амидных групп превращается в карбоксильные. Степень полноты р-ции регулируют временем проведения процесса (от 5 мин. до 1 часа); по достижении нужной степени конверсии реакционную массу для прекращения р-ции быстро охлаждают до т-ры 5—25° или нейтрализуют сильной к-той. Напр. в реактор помещают 2712 г. воды, р-ра, содержащего 240 ч. полиакриламида с мол. в.  $\sim 25000$ . Вязкость р-ра при 26° составляет 790 *стпаз*. Р-р нагревают до 94° и добавляют 4 ч. NaOH. pH р-ра достигает 10,7 и через 20 мин. нагревания снижается до 9,3. 250 ч. р-ра отбирают (1 проба) и в оставшийся р-р добавляют 6 ч. NaOH; через 25 мин. отбирают 2-ю пробу; за это время величина pH изменяется с 11,3 до 9,7. Для получения проб с более высокой степенью конверсии эту операцию повторяют. Ниже указывается кол-во (в ч.) добавляемой щелочи, время проведения р-ции (в мин.) и пределы изменения pH для каждой из последующих проб (250 ч.): 3-я проба 5, 25, 10,6—9,7; 4-я проба 5, 40, 10,8—9,7; 5-я проба 10, 40, 12,5—10; 6-я проба 7,5, 40, 12,7—10; 7-я проба 9, 45, 12,9—10,8. Каждую пробу нейтрализуют 0,5 н. HCl (к-той до pH 7 (10—15 ч.)). Ниже приведены: номер пробы, конц-ия в %, вязкость в *стпазах*, вычисленный и действительный процент конверсии амидных групп: 2-я, 9,8, 840, 11, 12; 3-я, 10, 900, 17, 17; 4-я, 10,3, 1000, 22, 24; 5-я, 11, 1300, 30, 30; 6-я, 11,5, 1350, 41, 39; 7-я, 11, 1650, 60, 59. А. Петрашко

**5П144. Способ получения полимеризующихся простых виниловых эфиров, содержащих четвертичный атом азота, и способ получения полимеров.** Maeder Arthur, Albrecht Otto. Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumstickstoff enthaltenden, polymerisierbaren Vinyläthern [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 324443; 324444; 15.11.57.—Пат. 324443. Простые виниловые эфиры, содержащие  $\geq 1$  третичного атома N, который ни одной из своих валентностей не связан с другим гетероатомом (хотя бы через одну  $\text{CH}_2$ -группу), обрабатывают в-вами, переводящими атом N в четвертичный, напр., эниклоргидрином или хлорацетамидом. В частности, в качестве исходных в-в применяют такие виниловые эфиры, которые содержат только 1 третичный атом N, причем с атомом N связаны не содержащие циклов одновалентные алифатич. радикалы (напр., β-диметиламиноэтилвиниловый эфир). По другому варианту виниловые эфиры содержат гетероциклы, причем ни один из связанных с атомом N радикалов не состоит только из атомов C, но хотя бы один из них является одновалентным не содержащим циклов алифатич. радикалом (напр., β-морфолиноэтилвиниловый эфир). Виниловые эфиры могут также содержать одно ароматич. 6-членное кольцо [напр.  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ ]. Полученные простые виниловые эфиры, содержащие четвертичный атом N можно применять без очистки для полимеризации, также в сме-

си с другими полимеризующимися соединениями. Пат. 324444 полимеризацию проводят обычными методами, напр., в эмульсии. Получаемые полимеры применяют для изготовления прессовочных масс, формованных изделий, пленок, волокон, клеев, бензостойких заменителей каучука, для пропитки, в качестве покрытий и т. п. Напр., смесь 14,3 ч. β-диетиламиноэтилвинилового эфира и 9,35 ч. хлорацетамида нагревают при перемешивании в течение 6 час. на кипящей водяной бане, охлаждают, сливают 0,3 ч. непрореагировавшего эфира, растворяют вязкую смолу в 23 ч. воды и получают  $\sim 50\%$ -ный р-р четвертичного соединения ф-лы  $[\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CONH}_2]_n\text{Cl}$  (I). 21 ч. стирола и 6 ч. *n*-бутилакрилата эмульгируют при сильном перемешивании в смеси 6 ч. полученного выше р-ра I, 2 ч. триоксисиллауриламмонийацетата, 0,1 ч. изоктанола и 67 ч. дистил. воды. К смеси добавляют 2 ч. 10%-ного р-ра  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , полимеризуют 5 час. при 70—80°, отфильтровывают небольшое кол-во крупных частиц и получают текучую, устойчивую дисперсию, содержащую 28% полимера. Дисперсию применяют для обработки полиамидных тканей. М. Альбам

**5П145. Способ получения водных или содержащих воду эмульсий или дисперсий.** Fikentscher Hans, Wilhelm Hans, Bachmann Rudolf, Holzer Klaus. Verfahren zur Herstellung wässriger oder Wasser enthaltender Emulsionen und Dispersionen [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1040565, 2.04.59.—К эмульсиям или дисперсиям нерастворимых в воде в-в (полимеров или сополимеров, жиров, органич. и минер. масел, восков, камедей, органич. и неорганич. пигментов) добавляют 2—50 (2—30) вес.% полимеризуемых амидов ненасыщ. карбоновых к-т (при необходимости в смеси с другими полимеризуемыми соединениями) и полимеризуют при 20—100° в присутствии неорганич. или органич. перекиси ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , перекиси ацетила, гидроперекиси циклогексана), азо-бис-изобутиронитрила, окислительно-восстановительной системы ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{NaHSO}_3$ ) или при облучении УФ-лучами. В результате получают стойкие при хранении и на холоду эмульсии и дисперсии, отличающиеся хорошей текучестью и хорошей совместимостью с пигментами. Эмульсии применяют для покрытия и пропитки кож, тканей и бумаги, в качестве клеев, сырья для искусств. кожи, настолов для полов, шпаклевок, добавок к цементу и т. п. Напр., смесь (в ч.) 50 воды, 1,5 сополимера метакриламида и винилпирролидона (1:1) и 0,25 продукта оксидирования 1 моля октадецилового спирта 25 молями окиси этилена нагревают до 70° и при 70—80° добавляют в течение 2 час. 50 ч. винилпропионата и воды. р-р 0,25 ч.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . По завершении полимеризации добавляют р-р 1,5 ч. акриламида в 8,5 ч. воды, перемешивают 4 часа при 70—80° и по остыванию получают гомог. пастообразную массу. Я. Кантор

**5П146. Эпоксидные смолы, отвержденные смесями ангидридов поликарбоновых кислот.** Shepherd Ridgely G., Jr., Dearborn Elizabeth C. Epoxy resins cured with mixtures of polycarboxylic acid anhydrides [United States Testing Co., Inc.]. Пат. США 2863852, 9.12.58.—Для отверждения эпоксидных смол применяют смесь малеинового или фталевого ангидрида с не-



большим кол-вом диангирида ф-лы I. В качестве ускорителя в этом случае используют три-(*n*-диметиламинофенил)метан. Напр., 98 г бис-(1-оксидиклогексил)-ацетилен и 1,46 г моногирида *n*-толуолсульфокислоты нагревают 1 час при 135°, снижая к концу р-ции

давление воды. Би из проду 133°/1 мм вого анги в токе с выкрис творения фильтро циями по на 30 ми тровываи 28,5 г. 5 ряда, на мепиван группи на цию отв ким обр лем из 1° в ми 138°. Бру ной смо по тому рушаетс 5П147. из смеи карбонот пер. Ve stoffen a estern [ 4.06.59.— 67591). смешани карбонот отвержи присоед напр., и леяново дучаем хранить яия; ир ная вяз ся. Смо денсато и 266 г числом при 80— смолы, и 7 вес. 1 моля продукт Компози хранят отвержк материя я ул. у 5П148. 1,3-бута T. Ros tadiene Corp.). 1,3-бута 232° в H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, сульфат 0,3—3,5 дуктов ченные фуrola таких 127—13 чают 4 роле, с и т. пл

давление до 80 мм рт. ст. для более полного удаления воды. *бис*-(1-Циклогексенил)-ацетилен (II) выделяют из продуктов р-ции фракционированием; т. кип. 129—133°/1 мм, выход 50 г. Смесь 50,2 г II, 105,8 г малеинового ангидрида и 104 мл сухого ксилола кипятят 2 часа в токе  $\text{CO}_2$  и оставляют на ночь. Реакционную массу с выкристаллизовавшимся I нагревают до 45° для растворения избытка малеинового ангидрида, I отделяют фильтрованием, трижды промывают ксилолом (порциями по 150 мл), оставляют в чистом ксилоле на ночь, на 30 мин. заливают свежей порцией ксилола, отфильтровывают и сушат при 110°; т. пл. 235—241°, выход 28,5 г, 5,9 ч. I растворяют в 29,1 ч. фталевого ангидрида, нагретого до 180°; расплав добавляют при перемешивании к 65 ч. эпоксиэпидной смолы (0,36 эпокси-групп на 100 г смолы), нагретой до 120°, и композицию отверждают 20 час. при 120°. Отвержденный таким образом брусок нагружают растягивающим усилием из расчета 105 кг/см<sup>2</sup> и нагревают со скоростью 1° в минуту до разрушения, которое наступает при 138°. Брусок из композиции, содержащей 70 ч. эпоксиэпидной смолы и 30 ч. фталевого ангидрида, отвержденный по тому же режиму, при аналогичном испытании разрушается при т-ре 113°.

**5П147.** Способ получения отвержденных пластмасс из смешанных полиэфиров и эпоксиалкильных эфиров карбоновых кислот. Pietsch Helmut, Stein Werner. Verfahren zur Herstellung von gehärteten Kunststoffen aus Polymischestern und Epoxyalkylcarbonsäureestern [Henkel & Cie. m. b. H. Пат. ФРГ 1045650, 4.06.59.—Доп. к пат. 1040783 (РЖХим, 1960, № 46, 67591)]. При получении отвержденных пластмасс из смешанных полиэфиров и эпоксиалкильных эфиров карбоновых к-т по пат. ФРГ 1040783 в качестве агента отверждения применяют очищ. перегонкой продукт присоединения малеинового ангидрида к дипентену, напр., продукт р-ции 1 моля дипентена и 1 моля малеинового ангидрида (фракция 145—160°/1—2 мм). Получаемые смолы имеют меньшую вязкость и могут храниться более продолжительное время до отверждения; при этом термостойкость по Мартенсу и ударная вязкость отвержденных продуктов не ухудшаются. Смолы применяют для пропитки катушек и конденсаторов. Напр., 8 вес. ч. смолы из 368 г глицерина и 286 г тетрагидрофталового ангидрида с кислотным числом 1,3, мол. в. 900—1100 и т. кап. 140° сглаживают при 80—90° и перемешивают с 10 вес. ч. эпоксиэпидной смолы, полученной из фталата Na и эпихлоргидрина, и 7 вес. ч. очищ. перегонкой продукта присоединения 1 моля малеинового ангидрида к дипентену, после чего продукт полностью дегазируют при 5—10 мм рт. ст. Композиция имеет вязкость 200 *спуаз* при 100° и сохраняет жизнеспособность в течение ~40 час. После отверждения при 180° в течение 8—10 час. получают материал с термостойкостью по Мартенсу 110—120° и уд. ударной вязкостью 13—20 кгсм/см<sup>2</sup>. М. Альбам

**5П148.** Кислая полимеризация продукта реакции 1,3-бутадиена с фурфуролом. Harvey Mortimer T., Rosamilia Peter L. Acid polymerization of butadiene 1,3-furfural reaction product. [Harvel Research Corp.]. Пат. США 2861978, 25.11.58.—Продукты р-ции 1,3-бутадиена и фурфуrolа полимеризуют при 121—232° в присутствии кислого катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , *n*-толуолсульфокислота,  $\text{BF}_3$ , моно- и диалкилсульфаты), обеспечивающего pH реакционной массы 0,3—3,5 (обычно 1,5—3,5). В качестве исходных продуктов для полимеризации применяют отходы, полученные при очистке бутадиена с использованием фурфуrolа в качестве селективного р-рителя. Напр., 485 ч. таких отходов нагревают 15—18 час. в печи с т-рой 127—138° для полного обезвоживания; при этом получают 412 ч. темной жидкости, растворимой в фурфуроле, с мол. в. > 330, вязкостью 2000 *спуаз* при 25° и т. пл. > 15° (по кольцу и шару). 100 ч. полученной

жидкости смешивают с 15 ч. конц.  $\text{HCl}$  (к-ты) и нагревают при 145°, пока вязкость продукта р-ции не удвоится по сравнению с исходной (вязкость определяют для р-ра 10 г продукта р-ции в 5 г фурфуролу при 25°). В этой стадии полимер растворим также в ацетоне. При дальнейшей полимеризации он переходит в несплавное и нерастворимое состояние. Описываемые полимеры как самостоятельно, так и в сочетании с другими синтетич. и природными смолами применяют в качестве литьевых композиций, клеев, лаков, связующих для слоистых пластиков и для других целей.

**5П149.** Способ получения меламиноформальдегидной смолы, модифицированной солями сернистой кислоты. Bonzagni Francis A. Process for the preparation of sulfite modified melamine-formaldehyde resin and product obtained [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2863942, 9.12.58.—Водорастворимые меламиноформальдегидные смолы, полученные конденсацией 2,5—4,5 моля (обычно 3—4 моля) формальдегида с 1 молем меламина в присутствии 0,1—0,18 моля (можно до 0,2 моля) соли сернистой к-ты (сульфиты и бисульфиты Na, K,  $\text{NH}_4$ ) и имеющие вязкость 55%-ного водн. р-ра при 25° > 300 *спуаз*, обрабатывают не менее 1 часа р-ром  $\text{HCl}$  (pH р-ра 0,3—3,5) и получают стабильные р-ры смол, которые применяют в качестве связующего для получения слоистых пластиков, для проклейки бумаги с целью повышения ее прочности во влажном состоянии и для других целей. Напр., смешивают 1 моль меламина, 3,6 моля формальдегида (в виде 37%-ного водн. р-ра) и 0,17 моля бисульфита Na и повышают pH смеси до 9,5 добавлением  $\text{NaOH}$ . Р-р нагревают 5 час. при 95—100°, периодически добавляя  $\text{NaOH}$  для поддержания pH ~9—9,5. Полученная смола имеет вязкость 55%-ного водн. р-ра 1500 *спуаз* при 25°. Р-р смолы хорошо разбавляется водой; срок хранения р-ра 3—4 дня при 24°, после чего наблюдается образование геля. В высушенном состоянии смола не теряет растворимости при хранении в течение года при 18—27°. 12 ч. сухой смолы растворяют в 88 ч. воды, добавляют 6 ч. 37%-ной  $\text{HCl}$  (к-ты) и выдерживают 3 часа при 21°; полученный р-р, в котором частицы смолы имеют положительный заряд, не претерпевают каких-либо изменений при хранении в течение > 30 дней при конц-ии 3 вес. %.

**5П150.** Термопластичные аминопласты на основе толуолсульфамида и метиловых производных аминов. Anas Thomas. Thermoplastic aminoplasts prepared from toluene sulfonamide and a methylol amino compound. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2852489, 16.09.58.—Термопластичные полимеры получают расплавлением толуолсульфамида, в который при т-ре 105—160° медленно при энергичном перемешивании вводят триметилолмеламин, диметилолмочевину или продукты р-ции формальдегида с тномочевинной, дициандамином, полиамино-1,3,5-триазином. Толуолсульфамид применяют в кол-ве 1 моля на каждую метиловую группу метилового соединения. Напр., 3 моля толуолсульфамида нагревают до т-ры > 105° и в расплав при энергичном перемешивании медленно добавляют 1 моль триметилолмеламина, одновременно поднимая т-ру до 140°. После полного совмещения компонентов смесь нагревают до исчезновения пены и охлаждают. Получают термопластичный полимер, не переходящий в несплавное состояние при повторном плавлении и хорошо совмещающийся с фенольными, меламиновыми и мочевиными смолами. А. Петрашко

**5П151.** Способ получения простых эфиров одно- или многоатомных спиртов и N-сульфокислых солей аминосмол. Orthner Ludwig, Brodersen Karl. Verfahren zur Herstellung von Äthern ein- und mehrwertiger Alkohole von N-sulfonsauren Salzen von Aminoplastvorkondensaten [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1045651, 27.05.59.—

Н-сульфокислые соли аминокислот обрабатывают в сильно кислой среде при  $t$ -ре  $< 40^\circ$ , лучше при  $5-25^\circ$ , одно- или многоатомными спиртами; получают простые эфиры, применяемые, напр., в качестве аспиретур для волокнистых материалов. Напр., в 2200 г 40%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  растворяют при  $20-25^\circ$  при перемешивании 720 г амидосульфокислого Na (рН р-ра 8-8,5), к р-ру добавляют 756 г меламина, нагревают при  $80^\circ$  до полного растворения, охлаждают до  $60^\circ$ , добавляют 3600 г  $\text{CH}_3\text{OH}$ , охлаждают до  $10-20^\circ$ , прибавляют к р-ру 360 г 36%-ной  $\text{HCl}$ , перемешивают 1 час, добавляют твердую соду до рН 8-8,5, отгоняют избыток  $\text{CH}_3\text{OH}$  под вакуумом и получают 4300 г прозрачного, устойчивого при хранении сиропа, содержащего в связанном виде 17,5% меламина и 9% метанола; продукт применяют для получения аспиретур для ткани. М. Альбам

5П152. Способ получения пластмасс. Giller Arnold. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1045653, 27.05.59.—Полимерные триазины, полученные при нагревании эквимолекулярных кол-в бис-дициандиаминов и диитрилов в присутствии сильных неорганич. щелочей, обрабатывают  $\text{CH}_2\text{O}$  и получают полимеры, пригодные для изготовления прессматериалов, лаков и для пропитки тканей. Напр., 84 г гексаметилен-бис-дициандиамида, 6 г  $\text{NaOH}$  и 36 г адипонитрила нагревают 5 час. при  $140^\circ$  в автоклаве со 150 г  $\text{NH}_3$  при перемешивании; порошкообразный белый продукт отмывают сначала холодной водой до нейтр. р-ции, затем промывают несколько раз горячей до  $65^\circ$  водой, сушат при  $60-80^\circ$  под вакуумом и получают 114 г белого полимерного триазина (т. пл.  $160^\circ$ ). 17,9 г этого продукта смешивают с 31,8 г 29,1%-ного водн. р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$  с рН 8 и 50 мл бутанола, нагревают до  $75^\circ$ , выдерживают 10 мин. при этой  $t$ -ре, добавляют затем р-р 1,2 г фталевого ангидрида в 50 мл бутанола, кипятят 6 час. при пониженном давлении при  $75-80^\circ$ , отгоняют воду, охлаждают, фильтруют и получают прозрачный, почти бесцветный р-р смолы с содержанием твердых в-в 21,3% и вязкостью 180 спуз. М. Альбам

5П153. Композиция для покрытия электрических проводов, содержащая ненасыщенный полиэфир, модифицированный полиорганосилоксаном, и винильный мономер. Rogers Dow A., Jr, Lewis Daniel W. Polymeric composition containing silicone modified unsaturated polyester and vinylidene monomer and electrical conductor coated therewith [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2849527, 26.08.58.—Полимеризующаяся композиция представляет собой р-р в жидком ненасыщ. мономере (стироле, его производных, винилацетате, метилметакрилате, диаллиловых эфирах фталевой, янтарной, малеиновой к-ты, аллиловом и металлическом спиртах, акрилонитриле, метилвинилкетоне и др.) ненасыщ. полиэфира, полученного конденсацией соединения ф-лы  $n-(\text{RO})\text{R}_2/\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiR}_2'(\text{OR})$  [в ф-ле  $\text{R} = \text{H}$  или  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , где  $n \geq 2$  и  $\text{R}'$  — алкил, имеющих  $\leq 4$  атомов С, или арил, содержащий в качестве заместителей  $\leq 2 \text{ CH}_3$ -групп] с эквивалентным кол-вом ненасыщ. дикарбоновых к-т или их смесью с насыщ. дикарбоновыми к-тами, имеющими 2-10 атомов С. Соотношение полиэфира и мономера в композиции составляет (в вес. ч.) 95:5-5:95. В качестве ингибиторов в композицию вводят 0,01-1% гидрохинона, резорцина, таннина и т. п. Катализаторами отверждения служат органич. перекиси в кол-ве 0,1-2%. Композиция может содержать наполнитель (молотую слюду, стеклянное и асбестовое волокно, стекло,  $\text{TiO}_2$ , бентонит,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также для материалов с высокой теплоустойчивостью металлич. порошки, напр.,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ag}$  с величиной частиц  $\sim 300$  меш. Описываемую композицию применяют для пропитки изоляции электрич. проводов и электрооборудования, а также в качестве связующего для произ-ва слоистых пластиков. Пример.

98 ч. малеинового ангидрида растворяют в 17,4 г. ксилола, нагревают до  $70^\circ$  в токе  $\text{N}_2$ , добавляют 249 ч. 1,4-бис-(оксидиметилсилил)-бензола, нагревают до  $145^\circ$ , выдерживают при этой  $t$ -ре 4 часа, после чего нагревают еще 11 час. при  $200^\circ$ . Продукт р-ции охлаждают до  $150^\circ$ , вводят 0,01% гидрохинона в виде 5%-ного р-ра в дибутилфталате, вязкий полиэфир растворяют в стироле (75:25) и отверждают полученную композицию при нагревании в присутствии 1% перекиси бензоила. После окончания полимеризации материал обладает высокими электрич. и механич. свойствами. Применяемый для поликонденсации 1,4-бис-(оксидиметилсилил)-бензол получают р-цией  $n$ -дибромбензола с диметилдиэтоксисилоном в присутствии  $\text{Mg}$  с последующим гидролизом получающегося 1,4-бис-(этоксидиметилсилил)-бензола. В горячий р-р 25 г  $n$ -дибромбензола в 50 мл этилового эфира, содержащий 292 г  $\text{Mg}$ , добавляют р-р 1155 г  $n$ -дибромбензола и 1480 г диметилдиэтоксисилана в 795 мл этилового эфира. После р-ции р-р фильтруют для отделения осадка и разгоняют в вакууме, получая 565 г сырого 1,4-бис-(этоксидиметилсилил)-бензола, который после повторной перегонки имеет т. кип.  $123-125^\circ/3,5 \text{ мм}$ ,  $d_{25}^{25} 0,9411$  и  $n_D^{25} 1,4748$ . Полученное соединение гидролизуют в водн. р-ре  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . А. Петрашко

5П154. Получение нерастворимых и неплавких полиэфиров. Perfectionnements à la production de polyesters insolubles et infusibles [Solvay & Cie]. Бельг. пат. 550189, 4.12.59.—Нерастворимые и неплавкие полиэфиры получают сополимеризацией ненасыщ. полиэфиров или аллиловых эфиров поликарбоновых к-т (напр. диаллилфталата) с хлорфенилакрилатами или хлорфенилметакрилатами, напр., с пентахлорфенилакрилатом. Пример. Ненасыщ. полиэфир с кислотным числом 50 и числом омыления 600 получают р-цией пропиленгликоля и эквимолекулярной смеси фталевого и малеинового ангидридов в присутствии гидрохинона. 120 г полиэфира нагревают до  $120^\circ$  и вводят в него при перемешивании 80 г пентахлорфенилакрилата. После гомогенизации смесь охлаждают до  $50^\circ$ , к тестообразной массе добавляют 8 г катализаторы (паста из 50% перекиси бензоила и 50% дибутилфталата) и охлаждают до  $25^\circ$ . Получают твердую, сухую, нелипкую массу, которую можно гранулировать. 60 г полученной массы помещают в форму и нагревают до  $115^\circ$  под давл.  $2 \text{ кг/см}^2$ . Через 1 мин. давление повышают до  $100 \text{ кг/см}^2$  и выдерживают 4 мин. Из формы вытекают просвечивающее белое изделие, имеющее твердость по Роквеллу 60, которое горит с трудом и затухает при удалении пламени. Ю. Васильев

5П155. Способ получения полимеров и сополимеров с высоким содержанием ароматически связанного хлора. Faerber Gerhard. Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten und Mischpolymerisaten mit hohem Gehalt an aromatisch gebundenem Chlor [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1051503, 13.08.59.—Пентахлорфениловый эфир акриловой к-ты (I) полимеризуют отдельно или в смеси с другими полимеризующимися олефинами, напр., стиролом, и получают полимеры с высоким содержанием ароматически связанного хлора, обладающие хорошей огнестойкостью, термостойкостью и устойчивостью к действию насекомых. Напр., р-р 1,4 г стирола и 3,6 г I, содержащий 1% перекиси бензоила, медленно нагревают от  $40$  до  $80^\circ$ . Через 16 час. получают твердый, бесцветный прозрачный полимер с термостойкостью по Вика  $86^\circ$ , затухающий сразу после изъятия из пламени горелки. М. А.

5П156. Ненасыщенные огнестойкие полиэфирные смолы. Résines de polyesters non saturés ignifuges [Solvay & Cie]. Бельг. пат. 545915, 9.10.59.—Термореактивные смолы для огнестойких материалов получают при р-ции ненасыщ. двухосновной к-ты или ее ангидрида (напр. смеси малеинового ангидрида и тетрафторфталевой к-ты) с двухатомным хлорированным спир-



том или его эпоксипроизводным (напр., эпихлоргидрином). В реактор помещают 1 моль малеинового ангидрида, 1 моль тетрагидрофталевой к-ты, 2 моля  $\alpha$ -эпихлоргидрина и 0,08 г гидрохинона. Смесь нагревают 90 мин. при 175° под атмосферным давлением и 3 часа при 10 мм рт. ст. Полученный ненасыщ. полиэфир смешивают со стиролом из расчета содержания последнего в смеси 250 г/кг и добавляют 0,08 г гидрохинона. Образовавшаяся жидкая смола имеет вязкость ~160 пуаз. После отверждения с обычными инициаторами получают твердый, прозрачный материал с улучшенной огнестойкостью.

**Ю. Васильев**  
**5П157. Огнестойкие полиэфирные смолы.** Résines de polyesters ignifuges [Solvay & Cie]. Бельг. пат. 546667, 23.10.59.—Нерастворимые, неплавкие и негорючие смолы получают из ненасыщ. полиэфиров (напр., из этиленгликоля, малеиновой и тетрагидрофталевой к-т), применяя в качестве сшивающего агента виниловые эфиры хлоруксусной, дихлоруксусной или трихлоруксусной к-ты. Огнестойкость материала пропорциональна содержанию Cl в сшивающем агенте. Напр., 1 кг ненасыщ. полиэфира с мол. в. ~1000, полученного из смеси 1 моля фталевого ангидрида, 1 моля малеинового ангидрида и 2,1 моля этиленгликоля в присутствии 0,0125% (от смеси) гидрохинона, смешивают с 350 г винилхлоридата и небольшим кол-вом гидрохинона. Добавляют 10 г (на 1 кг смеси) перекиси бензоила, выливают в форму и нагревают 1 час при 80°. Получают твердый прозрачный материал, обладающий повышенной огнестойкостью.

**Ю. Васильев**  
**5П158. Способ получения отвержденных фосфорсодержащих синтетических смол.** Starck Werner, Winter Jakob, Rochlitz Fritz, Vilcek Herbert. Verfahren zur Herstellung gehärteter phosphorhaltiger Kunstharze [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1045649, 27.05.59.—Продукты, полученные при поликонденсации производных фосфористой к-ты и содержащих OH-группы полиэфиров (а также многоатомных спиртов или смесей многоатомных спиртов и многоосновных карбоновых к-т при необходимости с добавкой одноатомных спиртов или одноосновных карбоновых к-т) и содержащие  $\geq 5$  вес. % остатков  $\alpha, \beta$ -ненасыщ. карбоновых к-т и (или) ненасыщ. спиртов типа аллилового, полимеризуют в процессе формования (также в смеси с другими низкомолекулярными ненасыщ. соединениями) в присутствии катализаторов. Полимеризацию проводят в условиях, обычных при полимеризации ненасыщ. полиэфиров. Описанные фосфорсодержащие самозатухающие при горении смолы применяют для изготовления формованных изделий, лаков и красок, для пропитки бумаги и тканей и т. п. Напр., к продукту конденсации 294 вес. ч. малеинового ангидрида и 248 вес. ч. этиленгликоля добавляют 75 вес. ч. бутанола, нагревают до 80°, добавляют 120 вес. ч.  $PCl_5$  и вакуумируют несколько часов для удаления выделяющегося HCl. Затем в продукт вводят 2% перекиси бензоила, нагревают при 100° и получают твердый, нерастворимый в органич. р-рителях материал, который очень трудно загорается и при удалении из пламени гаснет. М. А.

**5П159. Способ получения вещества, придающего тиксотропные свойства полиэфирным смолам.** Goetz Wolfgang, Griebisch Eugen, Pirner Klaus. Verfahren zur Herstellung eines Thixotropierungsmittels [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 1053179, 10.09.59.—Вещество для придания тиксотропных свойств связующим, особенно модифицированным маслом полиэфиром, получают при нагревании смеси 20–90% полиамида жирной к-ты, напр., полиамида на основе ди- (или) тримеризованной жирной к-ты, и 80–100% модифицированного маслом полиэфира. Напр., 100 г модифицированной соевым маслом полиэфирной смолы нагревают до 230°, добавляя 100 г полиамида, полученного поликонденсацией этилендиамина с полимер-

ными жирными к-тами льняного масла, и выдерживают смесь 4 час. при указанной т-ре. При добавлении 60 ч. эталонного бензина к 40 ч. полученной смолы получают воскоподобную массу, которая при смешении с 40%-ным р-ром в бензине модифицированной соевым маслом полиэфирной смолы в соотношении 5:45 образует связующее с хорошими тиксотропными свойствами. М. Альбам

**5П160. Полиэфиры, их изготовление и применение.** Polyesters, hun bereiding en toepassing [Gevaert] Photo-Producten Naamloze Vennootschap]. Бельг. пат. 552176, 31.12.59. (флам.).—Высокомолекулярные линейные поликарбонаты получают при взаимодействии фосгена и соединений ф-лы  $HOArRArOH$ , где Ar—ароматич. ядро, имеющее OH-группы в *n*- или *m*-положениях, R—группа ф-лы  $-O(CH_2)_nO-$  и *n*=1–8. Р-р 4,5 г 1,2-(4,4'-диоксифенокси)-этана в 25 г пиридина охлаждают до 0° и при перемешивании добавляют по каплям р-р 2 г  $COCl_2$  в 35 г  $CHCl_3$ , причем т-ра не должна превышать 5°. Через 1 час добавлением 60 мл  $CH_2Cl_2$  осаждают белый полимер. Продукт (т. пл. 258°, элементарный состав соответствует ф-ле  $[-COOC_6H_4O(CH_2)_2OC_6H_4O-]_n$ ) отфильтровывают и промывают водой. При охлаждении расплавленного полимера образуется твердая, непрозрачная масса, характерная для полимеров с высококристаллич. структурой. Ф. Пальти

**5П161. Способ получения термопластических синтетических смол путем обработки дифункциональных ароматических соединений галоидцианом.** Reese Johannes, Brähler Berthold. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Kunstharzen durch Umsetzung von difunktionellen Arylverbindungen mit Halogencyan. [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1040237, 3.09.59.—Двухатомные фенолы обрабатывают галоидцианом в цел. р-ре, при необходимости в присутствии инертного р-рителя и (или) четвертичных оснований или их солей. Наряду с галоидцианом в р-цию можно вводить фосген. Получают термопластические синтетич. смолы, пригодные для применения в качестве пластмасс или лаков. Напр. к р-ру 68,4 вес. ч. 2,2-(4,4'-диоксидифенил)-пропана в 240 вес. ч. 10%-ного NaOH добавляют 85 вес. ч.  $CH_2Cl_2$ , 1,5 вес. ч. триэтилбензил-аммонийхлорида и пропускают в течение 40 мин. при перемешивании 39 вес. ч.  $CNCl$ . Образуется вязкий р-р с непрерывно повышающейся вязкостью. Р-р оставляют стоять на ночь, разбавляют  $CH_2Cl_2$ , промывают, после чего р-ритель отгоняют. Получают смолу (т. пл. 144–155°, содержание N 5,7%), хорошо растворимую в ацетоне, циклогексаноне, диметилформамиде и хлорированных углеводородах. М. Альбам

**5П162. Полиамиды из  $\alpha$ -аминофенилалифатических карбоновых кислот.** Temin Samuel C. Polyamides of para-aminophenyl aliphatic acids [Industrial Rayon Corp.]. Пат. США 2868770, 13.01.59.—Линейные полиамиды, пригодные для переработки в пленки и волокно, а также прессованием в изделия сложной конфигурации, получают поликонденсацией при т-ре 150–300° соединений ф-лы  $n-ZC_6H_4YX$  (Y—разветвленный или неразветвленный алкилен с 2–6 атомами C в разветвленном и 3–6 атомами C в неразветвленном радикале; Z—аминогруппа или азотсодержащий радикал, легко расщепляющийся с образованием связанной с кольцом аминогруппы; X—карбоксильная группа). В р-ции поликонденсации можно также использовать эфиры или амиды указанных соединений. В частности, для получения полиамидов используют 4-( $\alpha$ -аминофенил)-масляную к-ту и аналогичные  $\omega$ -производные капроновой, валерьяновой, изовалерьяновой или изокaproновой к-т. В р-цию можно также вводить небольшие добавки  $\epsilon$ -аминокапроновой к-ты или  $\epsilon$ -капролактама. Процесс проводят в среде р-рителя в атмосфере инертного газа. Напр. 10 ч. 5-( $\alpha$ -аминофенил)-валерьяновой к-ты и 3 ч. ксилена нагревают при 250–255° в закрытом реакторе в атмосфере  $N_2$ , очищенного от

О<sub>2</sub>. После 6 час. нагревания продукт р-ции вакуумируют (давл. ~0,1 мм рт. ст.) при т-ре ~275° для удаления ксилола и охлаждают, получая белый, твердый кристаллич. полимер. 5-(*n*-Аминофенил)-валерьяновую к-ту получают конденсацией коричневого альдегида с ацетоном с последующим окислением продукта р-ции гипохлоритом. Полученную таким образом стиралакриловую к-ту гидрируют до 5-фенилвалерьяновой к-ты, которую нитруют дымящей HNO<sub>3</sub> и восстанавливают на скелетном Ni.

5П163. Полиорганосилоксан. Bailey Donald L., O'Connor Francis M. Polysiloxane compound. [Union Carbide Corp.]. Пат. США 2853503, 23.09.58.—Патентуется 3-этил-1,1,1,5,5,5-гексаметил-3-винилтрисилоксан (I) ф-лы (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH=CH<sub>2</sub>)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, который получают р-цией триметилсиланолита К с этилвинилдихлорсиланом или согидролизом триметилхлорсилана с этилвинилдихлорсиланом. Напр., в колбу, снабженную обратным холодильником и ловушкой для выделяющейся воды, помещают 324 г гексаметилдидисилоксана, 130 г КОН, 170 мл бутилового спирта и 100 мл толуола. Смесь кипятят 48 час.; при этом выделяется 31 мл воды, которую собирают в ловушке. В полученный р-р триметилсиланолита К из капельной воронки медленно вводят 156 г винилэтилдихлорсилана, перемешивают несколько часов, отфильтровывают осадок и разгоняют в вакууме. Получают 113,7 г I с т. кип. 74,76°/15 мм и  $d_{25}^{25}$  0,835. I применяют для получения полимеров и сополимеров. Напр., 46,21 г винилхлорида и 4,32 г I полимеризуют в 90 г воды, содержащей 1 г эмульгатора и 0,5 г K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, в течение 30 мин. в запаянной ампуле при непрерывном встряхивании на водяной бане при 50°. Соплимер осаждают метанолом и экстрагируют 48 час. смесью этилового спирта, толуола и воды (7:3:1). Очищ. сополимер сушат 24 часа в вакууме при 60°. Выход сополимера 0,8 г (конверсия 1,6%). Соплимер легко перерабатывается прессованием в прозрачные и эластичные пленки. Такие сополимеры могут применяться вместо поливинилхлорида для изготовления пленок, не требующих пластификаторов.

А. Петрашко  
5П164. Способ изготовления индивидуальных линейных полиорганосилоксанов. Bažant Vladimír, Beneš Josef. Způsob přípravy individuálních lineárních polysiloxanů. Чехосл. пат. 88096, 15.12.58.—Линейные полиорганосилоксаны получают гидролизом в кислой среде соединений общей ф-лы R<sub>3</sub>SiOSi(R)<sub>2</sub>OR. Образующиеся при гидролизе продукты имеют ф-лу R<sub>3</sub>SiOSi(R)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>, где R — алкил, арил или алкил. Способ позволяет получать соединения с точно известным строением, очистку которых легко осуществить на колонке с 5—10 тарелками. Эти продукты обладают также высокой устойчивостью к окислению и имеют хорошие характеристики при работе в диффузионных насосах.

З. Смелый  
5П165. Соплимеры, содержащие фенилметилсилоксановые и дифенилсилоксановые звенья. Johnson Oscar K. Phenylmethylsiloxane diphenylsiloxane copolymers [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2868766, 13.04.59.—Твердый сополимер, содержащий (в мол. %) 40—90 дифенилсилоксановых звеньев, 10—60 фенилметилсилоксановых звеньев и 0—10 звеньев ф-лы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(R)SiO (R — алифатич. углеводородный радикал с 2 атомами С), получают сополимеризацией соответствующих циклосилоксанов. Смесь 26,02 г гексафенилциклотрисилоксана и 5,96 г трифенилтриметилциклотрисилоксана расплавляют при 210°, добавляют 0,0047 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>SiOLi и нагревают еще 5 час. при 210° до образования твердого сополимера, который растворим в горячем дифенилоксиде и после испарения р-рителя образует эластичную нерастворимую в толуоле пленку.

Н. Умиева  
5П166. Композиции из полимеркаптанов. Holly Earl D. Compositions of polythiols and method of ma-

king the same [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2831896, 22.04.58.—Полимеркаптановые композиции получают из смеси димеркаптана ф-лы HSRSH (R — алкилен с 6—8 атомами С) с небольшим кол-вом димеркаптана ф-лы HSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, где *n* и *m* — целые числа от 1 до 4; указанную смесь обрабатывают в среде низшего спирта, имеющего 1—3 атома С, щел. металлом, гидроокисью или алкогولاتом щел. металла в кол-ве, соответствующем 0,002—1 (или 0,01—0,5) *г*-атому щел. металла на 1 *г*-экв димеркаптана. К продукту р-ции добавляют полигалоидное органич. соединение — 2,4,6-три(хлорметил)-1,3,5-триоксан, гексахлорциклоксан, 1,2,3-трихлорпропан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,2,3-трибромпропан или другие насыщ. или ненасыщ. алифатич. полигалоидзамещ. углеводороды, имеющие 1—6 атомов С и 3—6 атомов галоида (Cl или Br), — в кол-ве, приблизительно соответствующем 1 *г*-атому галоида на 1 *г*-экв щел. металла. Смесь выдерживают при 20—120° в жидком состоянии; при этом по крайней мере часть исходного димеркаптана переходит в полимеркаптан, содержащий в молекуле не менее трех тиогрупп. 56,5 г ди-(2-меркаптоэтилового) эфира диэтиленгликоля ф-лы HSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH добавляют к р-ру 2,56 г NaOH в 48 мл 95%-ного спирта, вводят 2,83 г гексахлорциклоксана, нагревают 2 часа при 80° и охлаждают до ~20°. Получают жидкий полимеркаптан, способный к окислению или отверждению с образованием нерастворимого полимера с поперечными связками.

Ю. Васильев  
5П167. Продукты поликонденсации хлорированных ароматических дисульфониалогенидов и диаминов. Murphey Wilbur A. Resinous condensation product of a chlorinated aromatic disulfonyl halide and a diamine [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2875183, 24.02.59.—Патентуются полимеры с элементарным звеном ф-лы —SO<sub>2</sub>ASO<sub>2</sub>N(R')RN(R'')—, где А — двухвалентный карбоциклич. радикал (напр., хлорированный фенилен или дифенилен), который разделяет атомы S по крайней мере 3 атомами С, R — двухвалентный углеводородный радикал или радикал ф-лы

—A'NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)A'— (A' — алкилен), а R' и R'' = H или низший алкил. Описываемые полимеры получают поликонденсацией первичных и вторичных алифатич., ароматич. или циклоалифатич. диаминов с *m*- и *n*-бензол- или дифенилдисульфониалогенидами, у которых ароматич. ядра содержат в качестве заместителей ≥ 2 атомов Cl. Диамины вводят в р-цию в виде водн. р-ров с конц-ией 0,1—1 моля в 1 л, а дисульфониалогениды — в виде р-ров той же конц-ии в бензоле, толуоле, CCl<sub>4</sub>, хлороформе, циклогексане или других не смешивающихся с водой р-рителях. Конденсацию проводят в эмульсии с использованием акцепторов HCl (карбонат и бикарбонат Na, NaOH и др.). Получаемые полимеры содержат ≥ 7% Cl и негорючи. Их применяют для получения пленок, волокон, а также в композиции с полиэфирами, полиакрилонитрилом, полиуретанами, полиамидами и другими полимерами с целью придания им огнестойкости. Пример. 50 г *o*-дихлорбензола добавляют в течение 30 мин. по каплям к 500 г хлорсульфоновой к-ты. Смесь кипятят 24 часа и охлаждают до 50°, после чего выливают на лед; при этом выпадает кристаллич. 4,5-дихлор-1,3-бензодисульфохлорид (I), который промывают дистил. водой и сушат над PCl<sub>5</sub>; после перекристаллизации получают чистый I с т. пл. 115,2—116,2°. Р-р 8,6 г I в 200 мл хлороформа добавляют при интенсивном перемешивании к 200 мл водн. р-ра, содержащего 2,9 г гексаметилендиамина (II), 5,3 г карбоната Na и 2 г лаурилсульфата Na, перемешивают 15 мин. и добавляют 100 мл спирта; продукт р-ции отфильтровывают, промывают водой и спиртом, растворяют в ацетоне и осаждают 600 мл воды. Выпавший полимер (75% теор.





помещают на 45 мин. в воду с т-рой 95°, охлаждают и выгружают из нее прочное изделие с уд. в. 0,2 г/см<sup>3</sup>.

М. Альбам

**5П174.** Способ получения пенопластов, содержащих уретановые группы. Loew Günther, Thoma Wilhelm, Bernhard Hermann. Verfahren zur Herstellung Urethangruppen enthaltender Schaumstoffe. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1047419, 18.06.59.—Реакцию между полиоксисоединениями, полиизоцианатами и водой проводят в присутствии сложных эфиров угольной, пирогубольной или ортогубольной к-ты, ацеталей, кеталей или простых ацилиновоалкиловых эфиров. Получают мягкие пенопласты, применяемые для изготовления сидений, поясков, губок, подкладки для одежды и т. п. Напр., 100 ч. полиэфира из 16 молей адипиновой к-ты, 16 молей диэтилентриоксида и 1 моля триметилпропана вспенивают действием 54 ч. толуолдиизоцианата в присутствии 10 ч. диэтилкарбоната и смеси активаторов, состоящей из 3 ч. бис-(N-диэтилэтаноламин)-адипината, 2 ч. диэтиламонийолеата, 1 ч. сульфированного касторового масла, 2,8 ч. воды и 0,2 ч. парафинового масла. Добавка диэтилкарбоната значительно повышает всасывающую способность пенопласта.

М. Альбам

**5П175.** Способ и устройство для получения пористых пластин из пластмасс. Rabi Richard. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von porösen Kunststoffplatten. [Akkumulatorenfabrik Dr. Leopold Jungfer]. Австр. пат. 204255, 10.07.59.—Сматываемую с катушки мягкую ленту из бумаги, ткани или другого подобного материала непрерывно пропускают через устройство для нанесения порошкообразной пресскомпозиции и затем через нагревательное устройство, в котором происходит размягчение и спекание порошка. Горячий спекшийся порошок прессуют в прессе и полученный лист разрезают с помощью ножиц. Подложку можно отделять от готовой пластины или оставлять неотделенной. Устройство работает периодически (движение ленты прекращается при прессовании), причем длину хода за один цикл выбирают в соответствии с требуемой длиной готовой пластины. Работа отдельных узлов (подача ленты, пресс, ножицы) согласована с помощью регулирующего устройства. Способ применяют для изготовления профилированных сепараторных пластин аккумуляторов.

М. Альбам

**5П176.** Способ изготовления микропористых материалов из поливинилхлорида. Pesty László, Simon Gyula. Eljárás mikroporózus testek előállítására PVC-ből. Венг. пат. 154147, 15.08.59.—Для получения фильтрующих микропористых материалов с равномерными порами порошкообразный поливинилхлорид формуют в виде листа толщиной 3 мм под небольшим давлением между алюминиевыми пластинами при 140—160° в течение 30—45 мин. до появления розовой окраски. Полученный материал размалывают, смешивают с половинным кол-вом порошкообразного поливинилхлорида и вновь прессуют 30 мин. при 180—190° до появления кирпично-красной окраски. Пористость материала увеличивается при добавлении 10—15% асбестового порошка.

М. Коловертнова

**5П177.** Способ получения формованных изделий с мелкокристаллической структурой из полиамидов. Schwartz Erich, Paul Manfred. Verfahren zur Herstellung von Polyamidformkörpern mit feinkristalliner Struktur. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1052112, 20.06.59.—Способ отличается тем, что до формования к полиаминам добавляют небольшие кол-ва высокодисперсного порошкообразного высокоплавкого преимущественно низкомолекулярного полиамина, который при обычных условиях переработки в расплаве либо не растворяется, либо мало растворяется, либо только набухает в полимере. Полученные из такого материала формованные изделия имеют даже при быстром охлаждении равномерную мелкокристал-

лич. структуру также и в поверхностных зонах. Напр., 1000 ч. поликапролактама смешивают с 1,5 ч. порошка полигексаметилендиаминтерфталата с  $K_w$  35, просеянного через сито 4900 отверстий на 1 см<sup>2</sup>; из полученной смеси формуют прутки диам. 2 мм на червячном прессе, которые быстро охлаждают и разрезают на гранулы. Полученные из этих гранул литьем под давлением формованные изделия даже при толщине 1 мм непрозрачны и на глубине 0,1 мм от поверхности обладают мелкокристаллич. структурой. Аналогичный поликапролактама без добавки образует в тех же условиях при толщине 1 мм совершенно прозрачные изделия.

М. Альбам

**5П178.** Способ получения формованных изделий с равномерной мелкокристаллической структурой и высокой твердостью поверхности из полиамидов. Olsen Björn, Förster Franz, Müller Alfred, Wölz Hans. Verfahren zur Herstellung von Polyamidformkörpern mit gleichmäßig feinkristallinem Gefüge und großer Oberflächenhärte. [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1052679, 27.08.59.—Способ отличается тем, что полиамид, содержащий 0,1—10% в-ва, имеющего в ароматич. ядре  $\geq 1$  OH-группы и  $\geq 1$  алкил-фатич. радикала, расплавляют и охлаждают в формах с т-рой  $> 80^\circ$ , но ниже т-ры плавления полиамина. Получают формованные изделия с равномерной мелкокристаллич. структурой и высокой твердостью поверхности. Напр., при добавлении к полигексаметилендиаминдиизопропану 2% ди-трет-бутил-п-крезола получают композицию, которая при литье под давлением в форму с т-рой 90° дает изделие с равномерной структурой. Этот же полимер без добавки в аналогичных условиях образует изделие, у которого имеется аморфная крайняя зона значительной толщины.

М. Альбам

**5П179.** Обработка полимеров озонированием. Procédé d'amélioration des polymères et produits obtenus. [Polyplastic]. Франц. пат. 1166652, 13.11.58.—Для улучшения механич. и физ.-хим. свойств полимеров (напр. для повышения устойчивости к р-телям и некоторым неорганич. реагентам) их озонируют по одному из обычных способов, затем освобождают от непрореагировавшего  $O_3$  и нагревают для разрушения оксидов при 100—140° в течение времени от нескольких минут при 140° до 20 час. при 100°. Процесс можно проводить одновременно с формованием изделий и при необходимости только в поверхностном слое. В смеситель Вернера помещают 3 кг полистирола в виде тонкого порошка и продувают в течение 3 час. воздухом, содержащим 1%  $O_3$  со скоростью 500 л/час. Образованный полистирол прессуют в течение 3 мин. при 190°. Полученное изделие имеет повышенные термостойкость и сопротивление на разрыв. Ю. Васильев

**5П180.** Способ получения прессующихся масс. Neubauer Curt. Verfahren zum Herstellen pressfähiger Massen. Пат. ФРГ 972643, 27.08.59.—Для получения прессующихся масс из наполнителей в виде муки, волокон или стружек и порошкообразных термoplastичных или терморективных связующих в-в (СВ) наполнитель до смешения с СВ нагревают до т-ры размягчения или плавления СВ (при терморективных СВ до т-ры ниже т-ры отверждения СВ), после чего смешивают с порошкообразным СВ. Полученную массу формуют преимущественно в еще теплом состоянии.

М. Альбам

**5П181.** Изделия из полифторуглеродов, керамики и стекла. Rudner Merritt A. Fluoro-carbon ceramic and glass products. [United States Gasket Co.]. Пат. США 2887526, 19.05.59.—Способ улучшения физ. характеристик политетрафторэтилена, применяемого для изготовления изделий с повышенной жесткостью и прочностью, которые можно соединять с металлами, керамикой и стеклом с помощью обычных клеев, отличается тем, что внешние слои изделия из политетрафторэтилена изготавливают из композиции, содержащей зна-

чительно  
рамич. н  
5П182.  
стин сн  
Японск  
пластин  
нильного  
чих. На  
сты из  
пластин  
вают их  
ностями  
охлажде  
нанесен  
кую, пр  
верхност  
вают, п  
промыва  
ность на  
рида (с  
(60:40)  
80—100°  
денную  
сокой с  
рата Со  
трикрез  
металли  
поверхн  
~10 мм  
нее пер  
суют пр  
и отдел  
кую об  
5П183.  
улучше  
нихла  
ройдо  
Способ  
шения  
винилх  
детали  
HNO<sub>3</sub> и  
ну сил  
наем  
к-ты д  
струен  
при 15  
шиваю  
5П184.  
Хи ра  
ся]. Я  
изоляция  
ции, с  
винилх  
Приме  
форма  
циана  
пропа  
нафта  
ботки  
с пов  
5П185.  
други  
article  
polym  
ment  
Produ  
18.12.  
из по  
верга  
этом  
рошк  
нич.  
лия

ах. Напр., порошка просеян-получен-ервячюм-езают на под да-ине 1 мм сти обла-ный по-же усло-ые изде-. Альбам-зделений е-ой и вы-. Olsen, Wolz midform-üge und Soda-Fab-0% в-ва, ≥ 1 али-формат-ида. По-й мелко-поверх-тиленд-получают-и в фор-уктурой. условия-ая кра-Альбам-нем. Pro-obenus-иа улуч-в (напр. некото-одному-непрот-ния озо-колько-ишно про-й и при-В сме-в виде-с. возду-с. Обра-тин. при-термо-Васильев-и маес. n greß-и полу-в виде-ых тер-дих в-в-до т-ры-реактив-, после-ченую-лом со-Альбам-рамики-сегамic-т. США-актери-изго-и проч-, кера-личает-рафтор-ей зна-

чительное кол-во (> 70 вес.%) порошкообразного ке-рамич. наполнителя.

**5П182.** Облицовка поверхности металлических пласти синтетическими смолами. Мори Торадзо. Японск. пат. 2232, 11.04.57.—На поверхность металлич. пластинки наносят из р-ра тонкий ровный слой винильного полимера и высушивают до удаления летучих. На вторую металлич. пластинку наносят слой пасты из винильного полимера и пластификатора. Обе пластинки нагревают до необходимой т-ры, накладывают их друг на друга покрытыми полимером поверхностями и нагревают в прессе под давлением. После охлаждения и удаления пластины, на которую была нанесена паста, на второй пластине получают гладкую, прочно соединенную с ней облицовку. Напр., поверхность металлич. пластинки тщательно обезжиривают, промывают к-той или щелочью, нейтрализуют, промывают водой и просушивают. На сухую поверхность наносят тонкий ровный слой р-ра поливинилхлорида (степень полимеризации 1400) в бутилацетате (60:40) и пластинку в течение 5 мин. нагревают при 80—100° для удаления летучих. Тщательно приготовленную смесь (в вес. ч.) 100 поливинилхлорида с высокой степенью полимеризации, 2 стеарата Ва, 1 стеарата Сд, 30 диоктилфталата, 15 дибутилфталата и 15 трикрезилфосфата наносят ровным слоем на вторую металлич. пластинку с ровной, хорошо отшлифованной поверхностью; покрытую пластинку нагревают ~10 мин. ИК-лучами при 100—120°, накладывают на нее первую пластинку, подогрев до 80—100°, и пресуют при давл. 50 кг/см<sup>2</sup> и т-ре 160°. После охлаждения и отделения второй пластинки получают ровную гладкую облицовку на первой пластинке.

**5П183.** Обработка металлических поверхностей для улучшения их сцепления с пластмассами из поливинилхлорида. Ямадзакэ Тэрудзи. [Такикава саруройдо кабусики кайся]. Японск. пат. 9490, 6.11.56.—Способ обработки металлич. поверхностей для улучшения их сцепления с пластич. материалами из поливинилхлорида состоит в том, что поверхность цинковой детали обрабатывают р-ром, содержащим 0,5—10% HNO<sub>3</sub> и небольшое кол-во (0,05—1%) квасцов. Величину силы сцепления можно регулировать т-рой и временем обработки. Напр., в 2%-ный водн. р-р азотной к-ты добавляют 0,45% калийных квасцов; окескоструенную цинковую деталь выдерживают 20 мин. при 15° в указанном р-ре, промывают водой и высушивают.

**5П184.** Изготовление изолированных проводников. Хираока Юкиро. [Дайнити дэнсэн кабусики кайся]. Японск. пат. 10242, 30.11.56.—В качестве электрич. изоляции медных проводников применяют композиции, содержащие поливинилацеталевую смолу (поливинилформаль), эпоксидную смолу и диизоцианаты. Примерный состав композиции (в вес. ч.): поливинилформаль 12,3, эпоксидная смола 6,2, связанный диизоцианат (из 5 толулендиизоцианата, 1,4 триметиллолпропана и 1 гександиола) 6,5, трикрезол 37,5, сольвент-нафта 37,5. Т-ра эмалирования 240° при времени обработки 3 мин/м. Получают хорошую эмалевую изоляцию с повышенной влагостойкостью.

**5П185.** Оболочки и покрытия из полиэтилена и других полимеров. Nouveau procédé de revêtement pour articles ou produits en matière polyéthylénique ou autres polymères ou enrobés dans une telle matière et revêtement obtenu à l'aide de ce procédé. [Soc. An. Couleurs, Produits Chimiques et Pigments]. Бельг. пат. 551691, 18.12.59.—Изделия, имеющие оболочку или покрытие из полиэтилена или других подобных полимеров, подвергают термич. обработке; поверхность оболочки при этом размягчается и к ней прилипают различные порошкообразные кристаллич. в-ва, органич. или неорганич. частицы, которые образуют на поверхности изделия подобие грунта, облегчающего нанесение после-

дующего слоя лака, краски и т. п. Напр., кабель, имеющий оболочку из полиэтилена, пропускают через трубу, заполненную Zn-пылью, нагретой до т-ры выше т-ры плавления полиэтилена. При этом поверхностный слой полиэтилена частично деполимеризуется и Zn-пыль прочно прилипает к размягченному поверхностному слою. Избыток Zn, налипшего на трубу, удаляют вращающейся щеткой. Обработанная поверхность хорошо принимает другие защитные покрытия.

**5П186.** Способ быстрого установления равновесной влажности у формованных изделий из полиамидов. Jacobi Hans-Rudolf. Verfahren zur beschleunigten Regelung, des Feuchtigkeitsgehaltes von Polyamidformkörpern. [Radische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1054233, 24.09.59.—Формованные изделия из полиамидов выдерживают в течение определенного времени в низкомолекулярном одноатомном спирте и затем помещают в воду для обмена поглощенного спирта на воду. Предварительная обработка спиртом резко увеличивает скорость поглощения воды. Напр., прозрачную шайбу диам. 60 мм и толщиной 1 мм из политексаметилеисебацинамида помещают на 5 час. в воду при 20°. Шайба поглощает 0,5 вес.% воды; полное насыщение водой составляет 3,7% и достигается через 500 час. Если же сначала шайбу положить на 5 час. в метанол (при этом поглощается 5 вес.% метанола), а затем на 5 час. в воду при 20°, то изделие поглощает за 5 час. 4 вес.% воды, что соответствует равновесному состоянию. При более высоких т-рах равновесная влажность устанавливается еще быстрее.

**5П187.** Способ защиты поверхностей разреза на концах покрытых пластмассой проволоки. Becker Jürgen-Echter. Verfahren zum Verschließen der Schnittflächen an den Enden von kunststoffumhüllten Drähten. [Westfälische Drahtindustrie] Пат. ФРГ 1052672, 27.08.59.—Для защиты поверхностей разреза покрытых пластмассой проволоки или проволочных сеток пластмассовую оболочку отделяют на конце от проволоки нагреванием, напр. с помощью горячего воздуха, вытягивают размягченную оболочку и сваривают стенки образовавшейся трубки под давлением, напр. нагревными щипцами. Способ обеспечивает защиту от коррозии металлич. поверхностей, оголившихся при разрезании проволоки.

**5П188.** Изготовление ортоанизотропного фотоэластичного материала. Хаяси Коваси. Японск. пат. 10200, 28.11.56.—На поверхность горизонтально расположенной стеклянной плиты, покрытой силиконами, устанавливают резиновую форму. В форму заливают тонким слоем смесь, состоящую (в вес.%) из 67,9 полиэфирной смолы, 2,0 2,2'-диокси-5,5'-дихлордифенилметана, 0,1 нафтената Со и 30 стеклянного волокна. На этот слой накладывают ткань из стеклянного волокна. Когда ткань хорошо пропитывается, накладывают новый слой стеклянной ткани так, чтобы поперечные и продольные волокна обоих слоев ткани точно совпадали друг с другом. Затем в форму вновь заливают указанную выше смесь и снова накладывают стеклянную ткань так, как описано выше, до тех пор пока не получат сборку необходимой толщины. Заполненную форму на некоторое время оставляют, затем накладывают на нее вторую стеклянную плиту, покрытую силиконами, и полимеризуют. Получают прочные фотоупругие пластины, обладающие высокими ортоанизотропными свойствами.

**5П189.** Оболочки из пластических материалов для стеклянной посуды. Revêtement en matières plastiques pour récipients en verre avec dispositif de suspension. [Edmond Redon]. Франц. пат. 1166404, 12.11.58.—В качестве защитных оболочек для стеклянных бутылей, предохраняющих их от повреждений при толчках, применяют двухслойное покрытие, в котором первый

слой является термозолотрующим и сообщает оболочке необходимую механическую прочность, а второй более тонкий, защищает первый слой от гниения и разрушения, обеспечивая влагонепроницаемость. Напр., смесь (в ч.) 2 пробковой муки, 1 вермикулита и 3 амгулированной желатины с  $\text{CH}_2\text{O}$  наносят на бутыль слоем толщиной в несколько миллиметров, высушивают и наносят влагонепроницаемое покрытие. Ю. Васильев

**5П190.** Способ изготовления селективной ионообменной смолы. *Sýkora Václav. Způsob výroby selektivního měniče iontů.* Чехосл. пат. 87845, 15.11.58.— Ионообменную смолу получают конденсацией резорцилового альдегида (I) или смеси I с резорцином с избытком формальдегида в щел. среде; полученную смолу действием гидроксидов переводят в альдокси и обрабатывают далее обычным способом. Напр., 139 г I смешивают со 115 г 40%-ного формалина и прибавляют холодный р-р 60 г NaOH в 240 мл воды. Смесь нагревают при 100° до образования твердой смолы, которую затем окончательно конденсируют при нагревании на водяной бане или в сушильном шкафу в течение 30–60 мин. при 100°. Твердый продукт охлаждают, размалывают и подвергают набуханию в 1 л воды; смолу отделяют, перемешивают с 0,5 л спирта и р-ром 110 г солянокислого гидроксидов в 250 мл воды в течение 4 час. при 40–50°; смолу отделяют, промывают водой и сушат. Полученная катионообменная смола при pH 4 выделяет Cu и Pd из разб. растворов.

**5П191.** Способ изготовления ионообменных смол, селективных для комплексообразующих ионов металлов. *Böhm Roland. Způsob přípravy vyměňovačů iontů, selektivních pro komplexotvorné kovové ionty.* Чехосл. пат. 87192, 15.09.57.— Хлорметилированные смолы полимеры углеводородов обрабатывают в щел. среде избытком аминокислотных к-т, их солей или эфиров. По другому варианту хлорметилированный сополимер обрабатывают аммиаком или амином и затем щел. продукт р-ции обрабатывают галогенкарбонидом к-той или ее солью. Напр., 50 ч. хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола подвергают набуханию в 100 ч. диоксиана, нагревают до кипения и вводят в течение 4 час. 120 ч. этилендиамина. Смолу отделяют, промывают р-ром NaOH и оставляют набухать в 100 ч. воды, после чего нагревают до кипения и прибавляют в течение 5 час. р-р 750 ч. хлоруксусной к-ты и 400 ч. соды в 2000 ч. воды. Полученная ионообменная смола, находясь в равновесии с 0,05 M р-ром сульфата Cu при pH 3, поглощает 1,75 м-экв/г меди.

**5П192.** Получение катионообменных смол окислением полимеров винилалкоксисульфидов. *Hwa Jesse C. H. Preparation of cation-exchange resins by oxidation of vinylalkoxy sulfide polymers.* [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2868738, 13.01.59.— Катионообменные смолы получают на основе сополимеров 0,5–20 мол. % полиненасыщ. соединений (дивинилбензола) и 50–99,5 мол. % мононенасыщ. соединений, в составе которых содержится  $\geq 1$  мол. % эфиров (метилового или этилового) акриловой или метакриловой к-ты и  $\geq 1$  мол. % органич. сульфидов ф-лы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{SR}'\text{OR}''$  ( $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'$  — метил, этил или изопропил,  $\text{R}''$  — алкил). Соплимеры получают суспензионной или блочной (с последующим измелчением) полимеризацией в присутствии органич. перекисей, гидроперекисей или азосоединений в кол-ве 0,2–5% (обычно 0,5–2%). Нерастворимые сополимеры переводят в катионообменные смолы гидролизом щелочами с последующим окислением продуктов гидролиза для превращения атомов S в сульфокислотные группы; в качестве окислителей используют  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , гипохлориты Na и Ca,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , надуксусную и надмарганцевую к-ты или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Напр., нерастворимый смолный сополимер в виде мелких сферидальных

частиц, приготовленный суспензионной сополимеризацией 27% винилметоксиметилсульфида, 65% этилвинилата и 8% технич. дивинилбензола, кипятят в течение 20 час. с 10-кратным объемом 15%-ного спирта. р-р NaOH. При такой обработке сложнокислотные группы сополимера переходят в карбоксильные. Соплимер далее промывают водой, а затем избытком 4%-ного водн. р-ра  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Катионообменная емкость смолы после обработки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 6,38 м-экв/г (для разб. р-ров  $\text{CaCl}_2$ ). В то же время эта смола не сорбирует  $\text{Na}^+$  из р-ров NaCl. Во второй стадии смолу нагревают 4 часа при 50–55° в 20%-ном водн. р-ре  $\text{H}_2\text{O}_2$ , содержащем 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Окисленная смола имеет общую емкость 8,09 м-экв/г, в том числе емкость по  $\text{Na}^+$  1,7 м-экв/г.

**5П193.** Получение катионообменных мембран гидролизом сополимеров эфиров или амидов стиролсульфониксидов. *Graydon William Frederick. Cation exchange resin membranes by hydrolysis of styrene sulfonic ester or amide copolymers.* Пат. США 2877191, 10.03.59.— Катионообменные смолы для изготовления мембран получают гидролизом сополимеров моновинилароматич. соединения (напр., стирола) с дивинилароматич. углеводородом (дивинилбензолом) и эфиром или амидом стиролсульфониксидов; содержание моновинилароматич. углеводорода в смеси мономеров, применяемой для полимеризации, составляет  $\geq 30\%$ . Соплимеризацию проводят в форме, так чтобы получить тонкую пленку сополимера, пригодную для использования в качестве мембраны. Пример. 180 г β-фенилэтилбромида обрабатывают при 3–5° 500 мл хлорсульфоновой к-ты; продукт р-ции экстрагируют эфиром, выкристаллизовывают при охлаждении экстракта сухим льдом и быстро перекристаллизуют из сухого метанола. Получают 160 г н-(β-бромэтил)-бензолсульфонхлорида (I) с т. пл. 54–55°. 100 г I суспендируют в 200 г n-пропанола, оставшуюся часть до полного растворения, р-р медленно нейтрализуют при 10° 6 н. р-ром NaOH, разбавляют 500 мл воды и насыщают NaCl; органич. слой отделяют, экстрагируют эфиром, промывают холодной водой, сушат, упаривают в вакууме и перегоняют при 0,001 мм рт. ст. Выход n-пропил-н-(β-бромэтил)-бензолсульфоната 85,5 г (80% теоретич.), т. пл. 6–8°,  $n_D^{25}$  1,5442,  $d_4^{25}$  1,385. Аналогично получают метил-н-(β-бромэтил)-бензолсульфонат из 85 г I, выход 45 г, т. пл. 66–66,5°. 55 г n-пропил-н-(β-бромэтил)-бензолсульфоната растворяют в 120 мл этилового спирта, р-р нагревают до 50° и добавляют 11,5 г KOH в 140 мл этилового спирта; реакционную смесь разбавляют 500 мл холодной воды, экстрагируют эфиром; к р-ру добавляют незначительное кол-во трет-бутилкатаехина, сушат, эфир удаляют в вакууме, р-р перегоняют при 0,001 мм рт. ст. и получают 23,7 г (55% теор.) n-пропил-н-винилбензолсульфоната в виде бесцветной жидкости с  $n_D^{25}$  1,5374,  $d_4^{25}$  1,165. Катионообменную смолу в виде пленки или гранул получают полимеризацией смеси следующей рецептуры (в %): 20–60 n-пропил-н-винилбензолсульфоната, 2–12 дивинилбензола, 30–75 стирола и 0,1–1 перекиси бензола. Для гидролиза сополимера его нагревают 8–10 час. при 100° с 5%-ным р-ром NaOH.

**5П194.** Изготовление ионообменных мембран. *Morgner Manfred. Herstellung von Austauschermembranen.* [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР, 17208, 26.06.59.— Для изготовления ионообменных мембран применяют ионообменные смолы на основе продуктов конденсации альдегидов, содержащих в связанном виде ароматич. амино- или o-оксикарбоновые к-ты и ароматич. OH-группы. Получаемые мембраны отличаются особой селективностью к ионам тяжелых металлов напр., Ni, Cu, Zn, Fe, Co и т. п. Напр., 170 вес. ч. резорцина и 152 вес. ч. антралиновой к-ты растворяют при слабом нагревании и перемешивании в 500 вес. ч. 10%-ного NaOH, добавляют 200 г колотого

льда (т. 325 вес. Полученную конденсацию пластины, которую При разн. н. т. 5П195.

венной G á b o r. Бенг. п. ипольз. цией ф. формаль. фенола, малина в 1,4 л. охлажд. ляют ш. гда, н. т-ру до склеив. ния л-т. зорпинг. отверж. 5П196.

содерж. ния. T tion co. same. [ 2849417. диамин. урамте. фид и м. меняют. фенола. до 10 ч. телем 30–65. ности, тан, м. (димет. иполь. ждают. чение. лы см. сульфи. n,n'-ди. поверх. и т-ре. прочно. 5П197.

клеем. char Johnso. ная л. рующ. пленк. меров. ридом. сфери. трик. октил. покр. что и. подоб. сопол. жать. также. алкил. даята. 41 X



льда (т-ра снижается до 0—5°) и сразу вводят 325 вес. ч. охлажденного до 0—5° 30%-ного р-ра  $\text{CH}_2\text{O}$ . Полученным смоляным р-ром пропитывают обработанную смачивателями ткань из поливинилхлорида и конденсируют смолу на ткани в течение 2—2,5 час. при 60—70°, зажимая ткань между двумя стеклянными пластинками. Получают гладкую, желтоватую мембрану, которую снимают с подложки, отмачивая ее в воде. При различных степенях набухания мембраны описанного типа не образуют трещины. М. Альбам

5П195. Способ получения клея на основе искусственной смолы. Szilasy Károly, Kolosváry Gábor. Eljárás műgyanta alapú ragasztó előállítására. Венг. пат. 145157, 15.08.59.—Смолу, пригодную для использования в качестве клея, получают конденсацией фенола и смеси *л*- и *м*-крезолов (1:3—3:1) с формальдегидом в присутствии  $\text{NaOH}$ . К смеси 30 кг фенола, 30 кг *л*- и *м*-крезолов и 68,8 кг 40%-ного формалина прибавляют при перемешивании 1,41 кг  $\text{NaOH}$  в 1,41 кг воды. Реакционную смесь кипятят 5—7 мин., охлаждают до 45°, отгоняют воду в вакууме, прибавляют при 50° 13,8 кг ацетона и 6,9 кг параформальдегида, нагревают 1 час при 60°, за 30 мин. поднимают т-ру до 80° и выдерживают 30—50 мин. Смолу хорошо склеивает и отвердевает при 95—120°, а при добавлении *п*-толуолсульфокислоты или смолы на основе резорцина может быть использована как клей холодного отверждения. М. Коловертнова

5П196. Эпоксидный клей с аминным отвердителем, содержащий тиурамсульфид, и способ его изготовления. Tsang Tung. Amine-epoxide adhesive composition containing thiuram sulfide and process of making same. [Minneapolis-Honeywell Regulator Co.]. Пат. США 2849417, 26.08.58.—Клей содержит эпоксидную смолу, диамин в качестве отвердителя, диметамилентетраметратетраульфид или тетраметилтиурамтетраульфид и наполнитель. В качестве эпоксидной смолы применяют продукты конденсации эпихлоргидрина и бисфенола. Производные тиурама используют в кол-ве до 10 ч. на 100 ч. смеси эпоксидной смолы с отвердителем при содержании наполнителя в композиции 30—65%. В качестве отвердителей применяют, в частности, ароматич. диамины (*п*,*п*-диаминодифенилметан, *м*- и *п*-фенилендиамин) или алифатич. диамины (диметиламинопропиламин, этилендиамин). При использовании композиции в качестве клея ее отверждают при нагревании (93—120°) под давлением в течение времени до 4 час. Напр. 49,2 ч. эпоксидной смолы смешивают с 2,5 ч. диметамилентетраметратетраульфидом и 40 ч.  $\text{TiO}_2$ , вводят 12,4 ч. расплавленного *п*,*п*-диаминодифенилметана, наносят на склеиваемые поверхности и отверждают при контактом давлением и т-ре 93—120°. Место соединения обладает высокой прочностью на срез. А. Петрашко

5П197. Термопластичный материал, покрытый клеем. Shelley Thomas H., Jr. Zirnite Richard N. Adhesive coated plastic material. [Johnson & Johnson]. Пат. США 2877141, 10.03.59.—Термопластичная листовая лента, применяемая в качестве бандажной ленты, представляет собой термопластичную пленку (подложку) из поливинилхлорида или сополимеров винилхлорида с винилацетатом, винилдихлоридом, акрилонитрилом или другим мономером, пластифицированную мигрирующим пластификатором — трикрезилфосфатом, ди-2-этилгексилфталатом, ди-*н*-октилдипинатом или метилацетилацетирилолеатом — и покрытую клеем, содержащим тот же пластификатор, что и подложка. В качестве клея используют каучукоподобный полиизобутилен, поливиниловые эфиры или сополимеры стирола с бутадиеном. Клей может содержать наполнители ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.), а также минер. масла и другие органич. добавки (напр., алкилированный дифениламин в качестве антиоксиданта). Содержание пластификатора в подложке

≥ 5% (обычно 10—80%) от веса полимера, а в клее 0,05—0,5 ч. на 1 ч. связующего. Клей наносят на подложку из расчета 30—170 г/м<sup>2</sup>. А. Петрашко

5П198. Аддукты гидрогенизированного терфенила и диалкилфумаратов. Dazzi Joachim. Adducts of hydrogenated terphenyl and dialkyl fumarates. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2836618, 27.05.58.—В качестве пластификаторов для полимеров и сополимеров винилхлорида применяют соединения ф-лы  $\text{T}[\text{CH}(\text{COOR})\text{CH}_2\text{COOR}]_n$ , где Т — остаток терфенила, гидрогенизированного на 30—60%, R и R' — алкилы, содержание ≤ 9 атомов C и *n* = 1—4. Эти пластификаторы получают нагреванием гидрогенизированного терфенила с диалкилфумаратами (напр., с дибутилфумаратом) при 180—300°. В реактор помещают 150 г гидрогенизированного на 40% терфенила и 228 г дибутилфумарата, нагревают за 30 мин. до 270°, выдерживают 2 часа при 265—271°, отгоняют непрореагировавшие исходные в-ва до т-ры 180°/1 мм (198,2 г) и фракционируют под вакуумом, собирая фракции: I, т. кип. 180—220°/1—2 мм, 67,3 г, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5009; II, т. кип. 220—235°/1 мм, 50,8 г; III — быстро отогнанная при 230—236°/1 мм фракция 49,3 г; остаток 28,4 г. Композиция, содержащая 60% поливинилхлорида и 40% фракции II, эластична при —16,5° и имеет потери в весе после нагревания 9,79% (по адсорбционно-му методу). А. Петрашко

5П199. Пластификаторы для полимеров. Plastifiant pour polymères. [Pechiney (Cie de Produits chimiques et électrometallurgiques)]. Франц. пат. 1167244, 21.11.58.—В качестве термостабильных пластификаторов для углеводородных полимеров (полистирола) применяют углеводороды ф-лы  $\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{CH}_2]_n$ , где R — метил или этил, R' = H, метил или этил и *n* — целое число, равное 2—5. Эти продукты получают из в-в растительного или животного происхождения. В частности, сквалан (R =  $\text{CH}_3$ , R' = H и *n* = 3) производят в промышленном масштабе гидрированием сквалена, извлекаемого из жира печени акулы. Пластификатор вводят в кол-ве 0,5—10 (или 1—6) вес. ч. на 100 ч. полимера смешением при нагревании с готовым полимером или при полимеризации мономера. Ю. Васильев

5П200. Хлорсодержащий винильный полимер, стабилизированный бис-(*п*-салицилоилфенил)-фенилендикарбаматом. Havens Carl B. Bis(*p*-saliicyloylphenyl)phenylene dicarbamate and chlorothylene polymer containing same. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2853466, 23.09.58.—В качестве светостабилизаторов для хлорсодержащих винильных полимеров и сополимеров (в частности, сополимеров, содержащих в связанном виде ≥ 50 вес. % винилиденхлорида и винилхлорида) применяют в кол-ве 1—10% бис-(*п*-салицилоилфенил)-фенилендикарбаматы, напр., бис-(*п*-салицилоилфенил)-3-метил-*п*-фенилендикарбамат (I) и бис-(*п*-салицилоилфенил)-2-метил-*м*-фенилендикарбамат. Последний получают, напр., при растворении 0,02 моля 2,4-диоксибензофенона и 0,01 моля *м*-толулендиизоцианата в смеси 45 мл хлорбензола и 5 мл дихлорбензола с последующим кипячением р-ра в течение 6 час. и выпариванием р-рителя. Чистый продукт с т. пл. 100° получают после вторичной перекристаллизации. Композиция, содержащая 92,5 ч. сополимера винилиденхлорида и винилхлорида (85:15), 0,5 ч. термостабилизатора, 7 ч. пластификатора и 3% I, после облучения УФ-светом в течение 4 дней имеет светло-коричневый цвет. Аналогичная композиция, не содержащая I, в тех же условиях приобретает темно-коричневую окраску. А. Петрашко

5П201. Полимеры олефинов, содержащие 2-окси-4-алкоксибензофеноны. Lappin Gerald R., Tamblin John W. Polyolefin compositions containing certain 2-hydroxy-4-alkoxy benzophenones. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2861053, 18.11.58.—2-Окси-4-додецил-

оксифенона (I) и 2-окси-4-тетрадецилоксифенона (II) в кол-ве 0,5—10% являются хорошими стабилизаторами для полиэтилена и полипропилена против действия УФ-лучей и других агентов старения. Смесь 0,4 моля 1-бромдодекана, 0,4 моля 2,4-диоксифенона, 80 г  $K_2CO_3$  и 500 мл ацетона кипятят 24 часа, выливают в 2 л воды и охлаждают до 40°. Выпавший I перекристаллизуют из спирта. Выход 67%, т. пл. 43—44°. Из 1-бромтетрадекана аналогично получают II, выход 78,5%, т. пл. 38—39°. Ф. Псалты

5П202. Смазки для форм, предназначенных для отверждения полимеризующихся пластмасс. Trennmittel zum Auskleiden von Formen, in welchen polymerisierbare Kunststoffe gehärtet werden. [«LITHOPAL» K. G. Aug. Elhardt Söhne K. G. & Co.]. Пат. ФРГ 1054629, 24.09.59.—Смазку для форм изготовляют на основе соединений, не смешивающихся или трудно смешивающихся с пластмассой и содержащих небольшие кол-ва ингибитора полимеризации, напр., гидрохинона или пирогаллола. В частности в качестве смазки при формировании полиэфиров применяют ацетилцеллюлозный лак, водн. р-р поливинилового спирта, р-р поливинилхлорида в ацетоне или парафиновую эмульсию, содержащие 0,1% (от твердых в-в) гидрохинона. М. Альбам

5П203. Переработка перфторхлоруглеродородных пластинок литьем под давлением. Jura Julius A. Injection molding of perfluorochlorocarbon plastics. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2834992, 20.05.58.—Литьевая машина для формирования полнотрифторхлорэтилена с т-рой потери прочности 200—350° и т-рой перехода > 213° имеет литьевой цилиндр с внешним обогревом и с обогреваемой изнутри торпедой и обогреваемое сопло. Материал, выходящий из сопла, попадает в главный литник формы и затем через гребенку и литники распределяется по формирующим полостям. Особенность конструкции формы состоит в том, что гребенка и литники снабжены подогревателями, поддерживающими в литниках т-ру выше т-ры перехода (обычно > 246°), но ниже т-ры разложения (288°) полимера. Приведен схематич. чертеж аппарата. Ю. Васильев

5П204. Аппарат для выдавливания и охлаждения пластинок. Cox Thomas K. Apparatus for extruding and cooling plastics. [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2832993, 6.05.58.—Аппарат для покрытия изолирующим слоем, напр. поливинилхлоридом, медного провода имеет экструдерную головку, при прохождении через которую провод покрывается тонким слоем полимера при т-ре 175°. Далее покрытый провод проходит через спец. уплотняющий зажим и попадает в трубу, где быстро охлаждается водой, подаваемой в трубу под регулируемым давлением (~4,2 кг/см<sup>2</sup>). Т-ру воды можно регулировать добавлением теплой воды. Готовый изолированный провод выходит из трубы через аналогичный уплотняющий зажим и сматывается на катушку. При работе по этому способу получают однородное, лишенное пузырей и вздутий покрытие. Приведена схема аппарата. Ю. Васильев

5П205. Аппарат для шприцевания с возвратным ходом материала. Novák Vlastimil. Hlava stříkacího (vytláčovacího) stroje s vratným tokem materiálu. Чехосл. пат. 86016, 15.12.56.—Червячный пресс с возвратным ходом материала имеет 2 coaxialных червяка. Внешний полый червяк имеет правую резьбу на внешней поверхности и левую на внутренней. Внутренний червяк снабжен правой резьбой. Необходимая т-ра материала поддерживается с помощью внешней рубашки и обогревающей полости, находящейся между червяками. Материал из загрузочного бункера попадает в пространство между стенками цилиндра и внешним червяком, затем переходит в полость между внутренним цилиндром и внутренней стенкой внешнего червяка и попадает далее в пространство

между внутренним червяком и внутренним цилиндром, откуда выдавливается наружу. Приведена схема устройства. В. Деулин

5П206. Производство грампластинок. Procédé de fabrication de disques phonographiques. [Pierre Baillaud]. Франц. пат. 1158169, 11.06.58.—Грампластины изготовляют из соответствующих прессованных композиций, минуя стадию предварительного нагревания; при формировании материал нагревают ВЧ-токами, причем электродами служат сами матрицы, используемые для формирования. Предусматривается возможность охлаждения матриц циркулирующей жидкостью. Материал может поступать на прессование в виде полостей, пластин или дисков. Указаны следующие варианты способа: а) материал помещают между двумя матрицами-электродами, б) между матрицами помещают 2 слоя прессматериала и вводят между слоями какой-либо другой материал. По этому способу получают 2 односторонних пластинки с этикетками или рекламными рисунками на пустой стороне, в) вместо второй матрицы применяют лист мягкого металла или другого токопроводящего материала, служащего вторым электродом, г) прессуемый лист материала прижимают к матрице-электроду с помощью вакуума, а второй электрод помещают на некотором расстоянии. Ю. Васильев

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* и рефераты: Перспективы развития промышленности высокополимеров в Сибири 5Л15. Сырье 5Л43, 5Л53, 5Л62, 5Л95, 5Л99, 5Л116, 5Л164, 5Л172, 5М10. Пластафикаторы, синтез 5Л70, 5Л71, 5Л137, 5Л155. Катализатор полимеризации олефинов 5Л198. Гетерополимеризация некасиц, углеводородов 5П272. Стойкость и прочность высокополимеров как функция т-ры 5П32. Повышение стабильности полиамидов 5П374. Анализ сополимеров 5Д193. Определение галлоидов в полимерах 5Д154. Наполнители для пластинок и резин 5П32. Огневое напыление пластмасс 5П252. Формование упругих полиуретановых пен 5П345. Слоистые листовые материалы из резины и пластинок 5П366. Присоединение синтетич. смол: в фармации 5Л228; в фотографии 5Л594, 5Л598; в лакокрасочной промышленности 5П21, 5П212, 5П214, 5П221, 5П256, 5П268—5П271, 5П274—5П279, 5П289; для волокон 5П375—5П377, 5П403—5П414; в бумажной промышленности 5П462, 5П463, 5П468—5П511; в текстильной промышленности 5П574—5П579, 5П581—5П582, 5П601, 5П615, 5П619; в кожевенной промышленности 5П659. Применение пластинок: для упаковок лекарственных препаратов 5Л229; в коррозионностойком хим. оборудовании 5И254, 5И255; для упаковки пищевых продуктов 5Н64, 5Н83, 5Н111, 5Н134, 5Н191—5Н194, 5Н213, 5Н214. Исследование, свойства и применение ионообменных смол 5Б821—5Б824, 5Б828—5Б833, 5Д13, 5Д39, 5Д40, 5Д43, 5Д51, 5Д115, 5Д130, 5Д141, 5Д142, 5Л3, 5Л39, 5Л70, 5П631, 5П647. Замена бумажных пластмассами 5П453. Маятниковый прибор для испытания гибких пен на упругость по отскоку 5П35. Профессиональные заболевания при произ-ве пластмасс 5И424. Опасность взрыва вследствие электрической зарядности пластмассовой тары 5И447.

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСочНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редакторы М. В. Баркова, М. Ф. Сорокин

5П207. Проблемы и перспективы лакокрасочной промышленности Индии. Kudva K. G. Problems and prospects before the surface coatings industry in India. «Paintindia», 1959, 9, № 4, 23—25 (англ.)

5П208. Экономические данные о высыхающих маслах. McHale J. E. The economics of drying oils. «J. Amer. Oil Chemists' Soc.», 1959, 36, № 11, 604—610 (англ.).—Техно-экономический обзор применения рас-

тительных  
ойтиски  
а таче  
пром-ст  
свидет  
масел  
одновр  
ниже  
ясняет  
таже  
ми, гл

5П20  
of high  
254—2  
р-ций  
едини  
5П21  
кам.  
Часть  
Е. S.  
Additi  
«Meta  
№ 11  
XII.  
общир  
стве д  
как х  
I дву  
В общ  
терпа  
лизац  
т-ре  
тиши  
эпокс  
соста  
испол  
ние,  
ты, н  
но в  
лон,  
ными  
прим  
к-т в  
вопро  
лиза  
соста  
XI  
повер  
эмул  
Част  
5П  
мыш  
Probl  
Крат  
для  
свой  
Отме  
хлор  
атмо  
возд  
газо

титель  
ойтиски  
а таче  
пром-ст  
свидет  
масел  
одновр  
ниже  
ясняет  
таже  
ми, гл  
5П20  
of high  
254—2  
р-ций  
едини  
5П21  
кам.  
Часть  
Е. S.  
Additi  
«Meta  
№ 11  
XII.  
общир  
стве д  
как х  
I дву  
В общ  
терпа  
лизац  
т-ре  
тиши  
эпокс  
соста  
испол  
ние,  
ты, н  
но в  
лон,  
ными  
прим  
к-т в  
вопро  
лиза  
соста  
XI  
повер  
эмул  
Част  
5П  
мыш  
Probl  
Крат  
для  
свой  
Отме  
хлор  
атмо  
возд  
газо

5П  
в пр  
к в  
ние)  
смо  
кисл  
в-в  
мы.  
дом  
бав  
(вы

тительных масел (льняного, касторового, соевого, ойтисикового, периллового, тунгового, подсолнечного), а также таллового и рыбьих жиров в лакокрасочной промышленности США за 1949—1958 гг. Приведены данные, свидетельствующие о росте применения высыхающих масел с 1319,2 в 1949 г. до 1387,2 млн. л в 1958 г., с одновременным снижением содержания масла в единице лакокрасочной продукции с 1,9 до 1,6. Это объясняется ростом выпуска эмульсионных красок, а также заменой льняного масла синтетич. материалами, главным образом при изготовлении линолеума.

К. Беляева

5П209. Химия полимеров. Fisk P. M. Chemistry of high polymers. «Paint Manufact.», 1959, 29, № 8, 254—257 (англ.).—Элементарное изложение основных р-ций образования молекул высокомолекулярных соединений.

М. Ваньян

5П210. Помощь науки технологам-лакокрасочникам. Часть XIII. Добавки к краскам: стабилизаторы. Часть XIV. Поверхностноактивные вещества. Beck E. S. Science for the coatings technologist. Part XIII. Additives: stabilizers. Part XIV. Additives: surfactants. «Metal Finish.», 1959, 57, № 5, 59—62, 67, № 7, 65—69; № 11, 76—79, 1960, 58, № 2, 68—72, 74 (англ.).—XIII. Стабилизаторы (I) представляют собой довольно обширную группу материалов, применяемых в качестве добавок в лакокрасочные составы для покрытий как холодной, так и горячей сушки. Рассматриваются I двух основных групп — I для р-ров и I для пленок. В общем аспекте обсуждаются стабилизирующие материалы, а затем детальнее — I для р-ров. Для стабилизации хлоркаучуковых составов горячей сушки при т-ре 121—149° рекомендуется применять совместимые типы меламиновых и мочевиновых смол и особенно — эпоксидные смолы. Для стабилизации неопреновых составов, которые в чистом виде практически не используются для покрытий, применяют непрозрачные, но белые (непрактичные для неопрена) пигменты, но в качестве дополнительного стабилизатора можно вводить ~5% ZnO. Составы, содержащие хайпалон, так же могут быть стабилизированы непрозрачными пигментами и даже двуокисью титана; полезно применение трехосновного малеата свинца, жирных к-т и эфиров канифоли. Более подробно обсуждены вопросы стабилизации, особенно термо- и светостабилизации поливинилхлорида, широко применяемого в составах для покрытий.

XIV. Обзор применения в лакокрасочной технологии поверхностноактивных в-в в качестве смачивателей, эмульгаторов, диспергаторов, антипеннителей и др. Часть XII см. РЖХим, 1960, № 3, 11514. Б. Шемякин

5П211. Синтетические смолы в лакокрасочной промышленности. Foulon A. Kunststoff-lacktechnische Probleme. «Prakt. Chem.», 1959, 10, № 10, 430 (нем.).—Краткое сообщение о синтетич. смолах, применяемых для антикоррозийных покрытий (II), и характеристика свойств II на основе различного вида синтетич. смол. Отмечается особенно высокое качество II на основе хлорированного каучука, которые помимо хорошей атмосферо- и химстойкости обладают стойкостью к воздействию влаги, дымовых газов, пыли, агрессивных газов и паров.

Б. Дуброва

5П212. Синтез смол на основе *n*-трет-бутилфенола в присутствии поверхностно-активных веществ. Сорokin M. Ф. «Лакокрасочн. материалы и их применение», 1960, № 3, 2—8.—Изучалась возможность синтеза смол на основе *n*-трет-бутилфенола (I) в присутствии кислого катализатора (KK) и поверхностноактивных в-в (ПАВ), вводимых с целью гомогенизации системы. Установлено, что р-ция между I и формальдегидом (II) в водн. среде в присутствии KK (HCl) без добавки ПАВ, а также в присутствии катионактивного (выравниватель А) и неионогенного (смачиватель ДБ)

ПАВ практически не идет, но протекает в присутствии анионоактивного ПАВ [смачиватель НБ (III)]. Изучение скорости конденсации I с II при мол. соотношении 1:1, т-ре 90° и pH 1,6 выявило зависимость константы скорости р-ции (K), вычисленной по ур-нию для р-ций первого порядка, от кол-ва (A) III (в % от веса I) в пределах A 0,1—1,5, выражаемую ур-нием  $K = 0,0115 \cdot A^{0,7} \text{ мин}^{-1}$ . Изучение скорости р-ции при тех же мол. соотношениях и т-ре и A = 0,5 выявило зависимость K от pH среды, выражаемую ур-нием  $K = 0,02 - 0,00835 \text{ pH}$ , действительным в интервале pH 1,6—2,2. При pH > 2,4 р-ция не протекает. Сделан вывод, что III не является катализатором р-ции, а обладает специфич. действием, механизм которого не установлен. Определены K при т-рах 70, 80 и 90°, мол. соотношении I:II = 1:1, pH 1,6 и A = 0,25 оказавшиеся соответственно ( $K \cdot 10^3$ ) 1,49, 2,5 и 5,3 мин<sup>-1</sup>, что отвечает энергии активации ~14 ккал/моль. Изучение влияния мол. соотношений I и II показало, что при избытке II (1:1,5) скорость образования метильных групп больше, чем при эквимолярном соотношении, но быстро снижается при большом избытке II (1:2). Проведено сравнительное изучение свойств смол (т-ра размягчения, мол. вес, растворимость, совместимость с маслами), полученных с KK в присутствии III при мол. соотношениях I:II = 1:1, 1:1,5, 1:2, pH 1,6, A = 0,5, т-ре 90°, времени конденсации 3—3,5 часа, с последующей термообработкой в течение 2 час. при 140°, со смолой, полученной со щел. катализатором (ЩК) по заводской рецептуре. Найдено, что при равных мол. соотношениях I и II как с KK, так и с ЩК получаются смолы практически с одинаковыми свойствами, однако метод синтеза смол с KK может, по-видимому, дать ряд преимуществ (напр., сокращение времени синтеза).

М. Баркова

5П213. Использование ойтисикового масла в лакокрасочной промышленности. Часть II. Hassel Michael, Lawrence William. A new look at oiticica. Part II. Formulation and production techniques. «Paint Ind. Mag.», 1959, 74, № 8, 15—16, 18—19 (англ.).—Описаны рекомендуемые процессы произ-ва различных современных лакокрасочных связующих, содержащих ойтисиковое масло, и приведены их рецептуры. Ойтисиковое масло, применяемое в лакокрасочной промышленности ~30 лет, продолжает приобретать все большее значение. Часть I см. РЖХим, 1960, № 22, 90696.

Б. Шемякин

5П214. Вязкость растворов полиэтилфенилсилоксановой смолы в различных растворителях. Моисеев А. Ф. «Пласт. массы», 1959, № 3, 23—25.—Исследована вязкость р-ров полиэтилфенилсилоксановой смолы ЭФ-3, полученной конденсацией продукта совместного гидролиза смеси 0,4 моля диэтилдихлорсилана, 0,6 моля этилтрихлорсилана и 0,33 моля фенилэтоксисиланов (в пересчете на фенилтриэтоксисилан), синтезированных по р-ции Гриньяра. Найдено, что кинематич. вязкость р-ров смолы ЭФ-3 зависит от природы органич. р-рителей. По растворяющей способности, оцениваемой вязкостью равномерноконцентрированного р-ра, исследованные р-рители располагаются в ряд: бензин > толуол > сольвент-нафта > бензол > ксилол > хлорбензол > скипидар > *n*-бутиловый спирт > изобутиловый спирт. В указанном ряду р-рителей р-ры смолы ЭФ-3 в бензине характеризуются наименьшим, а в хлорбензоле — наибольшим концентрационным градиентом вязкости. Исследована также вязкость р-ров смолы ЭФ-3 в смесях р-рителей: толуол-*n*-бутиловый спирт, толуол-скипидар и бензин-скипидар; найдено, что вязкость этих р-ров возрастает пропорционально содержанию 2-го компонента смеси. На основе установленных закономерностей можно приготавливать полиэтилфенилсилоксановые лаки с заданными вязкостными характеристиками при различном содержании сухого остатка.

Э. Т.



5П215. Сушка лаковых пленок. Офудзи Т. и Ян. «Кагаку, Kagaku», 1958, 28, № 11, 579 (японск.).—Определялось влияние различных добавок на время высыхания пленок природного японского лака (содержание урушиола 65,3%, водн. фракции 20,4%). В. К.

5П216. Изучение алкидных смол, содержащих промышленный пентаэритрит, для красок. Намаото Акига. «Сикидай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 3, 107—110 (японск.; рез. англ.).—Загрязнения пентаэритрита (I), особенно примеси неорганич. в-в, оказывают различное влияние на процесс произ-ва алкидных смол (II) (напр., примеси кальция делают смоляной р-р мутным, железо и марганец окрашивают его, а натрий ускоряет р-цию). Были опробованы два технич. сорта I, применяющиеся в Японии; один из них содержал почти в два раза больше золы и, соответственно, больше неорганич. примесей, чем другой. Неорганич. в-ва были проанализированы полярографич. методом. Было проведено сравнительное изучение скорости перестерификации и смолообразования для двух сортов I при их взаимодействии с масляными II высокой и средней степени жирности. Скорость перестерификации была почти одинаковой, она только до известной степени была несколько выше у сорта с более низким содержанием золы; по скорости смолообразования сорт с более низким содержанием неорганич. примесей был лучше. По эксплуатационным данным, краска на основе двух различных сортов II имели незначительную разницу, однако краски на II, содержащих меньше примесей, были вместе с тем лучше по атмосферо- и водостойкости. В. Шемякин

5П217. Высыхающие масла, модифицированные изоцианатами. Stanton J. M. Isocyanate-modified drying oils. J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1959, 36, № 10, 503—507 (англ.).—Получены продукты взаимодействия толилендиизоцианата (смесь 80% 2,4-изомера и 20% 2,6-изомера) с неполированными эфирами жирных к-т растительных масел (льняного и соевого), полученными путем перестерификации соответствующих масел пентаэритритом, глицерином или метилглюкозидом. Изучены основные свойства пленок, получаемых из этих так называемых уретановых масел (I). Пленки I, полученные с пентаэритритом, высыхают быстрее, чем пленки I на основе глицерина и метилглюкозида, и обладают более высокой щелочестойкостью (в 3%-ном р-ре NaOH). Испытание трех промышленных образцов I показало, что их пленки по стойкости к р-рителям и воде превосходят алкидные смолы и эпоксидные смолы, этерифицированные жирными к-тами растительных масел, а по щелочестойкости лучше алкидных, но уступают эпоксидным смолам. М. С.

5П218. Лаки и эмали на основе хлоркаучука. Hirpe Zdzisław, Szarejko Bohdan. Lakiery i emalie chlorokauczukowe. «Tworzywa guma lakiery», 1959, 4, № 3, 82—85 (польск.; рез. русск., англ.).—Описаны физ. свойства и технологич. показатели хлоркаучука (ХК) различных марок, их хим. стойкость и возможности пластификации, а также рецептуры лаков на основе ХК и его смесей с другими смолами. К. Беляева

5П219. Тиоколы в лакокрасочных покрытиях и в качестве связующего в строительной технике. Stevens W. H. Polysulphide coatings and sealants. «J. Oil and Colour Chemists' Assoc.», 1959, 42, № 10, 663—674. Discuss., 675—676 (англ.).—В США выпускается 5 марок тиоколов (I), начиная с густовязкого (с мол. в. 7500) и кончая жидким (с мол. в. 500—700). I нашли применение при изготовлении лакокрасочных материалов и в строительной технике. I обладают плохой адгезией и поэтому в приведенных рецептурах лаков и эмалей они применяются в смеси с фенольными и эпоксидными смолами. Приведена рецептура (в вес. ч.) двухкомпонентного лака, дающего высокую адгезию

и применяемого без грунтов, для отделки морских судов, морских свай и днищ лодок. Компонент А: I (мол. в. 1000) 100, 2,4,6-три-(диметиламиноэтил)-фенол 20 (ароматич. амины дают более стабильные системы с I, чем алифатич.); компонент Б: эпоксисмола 1007 (или смесь 60% смолы 828 и 40% смолы 1001) 200, мочевиноформальдегидная смола (60%-ный р-р) 18, метилэтилкетон 90. Перед употреблением А смешивают с Б в соотношении 1:2,6. Жизнеспособность смеси — 3 часа, время высыхания при толщине 125 м при 18—23° (в часах): от пыли 1, практическое 2—3 и полное 3 суток. Покрытие обладает высокой стойкостью к морской воде при 54° дизельному топливу и ароматич. р-рителям. Недостатком этих лаков является неприятный запах, который можно устранить добавкой отдушек, напр. л-цимола. Отмечается успешность введения добавок I к ненасыщ. полиэфирным смолам для увеличения эластичности и снятия напряжений в покрытиях по дереву. К. Беляева

5П220. Лак для паркетных полов. Strobel F. Vom Bernsteinfußbodenlack zur Parkettversiegelung. Dtsch. Fussbodenzeitung, 1959, 7, № 3, 9—10, 13 (нем.).—Обсуждается целесообразность использования для отделки полов лаков на основе плавящегося янтаря и льняного масла, смеси льняного и тунгового масел и резината Са (I), алкидных смол, меламиноформальдегидных смол, полиуретанов и нитроцеллюлозы. Отмечается, что наиболее перспективными являются лаки на основе I. Они дешевы, легко наносятся кистью, быстро и хорошо высыхают и обладают хорошей адгезией к древесине (даже влажной). Б. Дуброва

5П221. Покрытия на основе эпоксидных и каменноугольных смол. Часть II. Shideler N. T., Whittier F. C. Coal tar epoxy resin coatings. Part II. «Pipe Line News», 1959, 31, № 10, 73, 76, 78—80 (англ.).—Составы (I) для покрытий на основе каменноугольного дегтя и эпоксидных смол можно применять по стали, нержавеющей стали, чугуну, кирпичу, камню, бетону и извести. Они неприменимы для меди, латуни, цинка, оцинкованных поверхностей и сплавов с высоким содержанием меди. Кратко описаны рекомендуемые способы очистки поверхностей. I представляет собой систему из двух компонентов (р-ров), которые тщательно смешивают перед применением, с добавлением отверждающего агента. I можно наносить кистью, валиками или распылением; описаны условия, детали нанесения и рекомендации. Обсуждены экономика и продолжительность службы покрытий из I, особенно для подземных трубопроводов, приведены примеры широкого промышленного применения. Рассмотрены I хотя и являются новыми, однако их применение уже показало, что они имеют большое практ. значение для защиты от коррозии. Часть I см. РЖХим, 1960, № 22, 89997. Б. Шемякин

5П222. Восковая эмульсия — новое средство для натирания полов. Scheibe Karl. Seibstglanzemulsionen als neuartige Bodenwache. «Dtsch. Fussbodenzeitung», 1959, 7, № 5, 20—22 (нем.).—Краткое сообщение о разработанных в ФРГ восковых эмульсиях (ВЭ) для натирания полов. Состав эмульсии, добавляемой к воску, не указан. ВЭ обладают рядом преимуществ по сравнению с обычно применяемым полотерным воском. ВЭ можно быстрее наносить, покрытия из ВЭ значительно дольше сохраняются, обладают лучшей водостойкостью и легче очищаются от загрязнений. Использование ВЭ способствует значительному сокращению расхода материала и рабочего времени на натирание пола. Б. Дуброва

5П223. Промышленная неорганическая химия. Пигменты (окись титана). Исино Тосио, Мацумото Акира. «Кагаку, Chemistry (Japan)», 1959, 14, № 11, 977—979 (японск.).—Обзор литературы по технологии производства  $\text{TiO}_2$ . Библи. 14 назв. М. Гусев

5П224. Подер су... 8, № 47, органич... ди пове... дартной... отноше... было 0, ... и 0,6:1... В качес... ная см... как тол... ную пл... электро... контраст... 5П225. József... «Bör-és... нем, (II) к... всегда... ническ... обрати... практи... щее от... от сост... ния и... II в об... 5П226. характ... Mak's... kation... wanió... chem... (англ.).... ния я... нения, ... нейтр... пы SO... свойст... ное вл... влияни... ствия... катион... образ... творит... 5П227. тари... ques... 1959, азот-п... лиды, ... на, а... диазо... для о...

5П228. (II) к... всегда... ническ... обрати... практи... щее от... от сост... ния и... II в об...

5П229. характ... Mak's... kation... wanió... chem... (англ.).... ния я... нения, ... нейтр... пы SO... свойст... ное вл... влияни... ствия... катион... образ... творит... 5П230. тари... ques... 1959, азот-п... лиды, ... на, а... диазо... для о...

5П231. Inu k... кайси... (япон... щени... органи... раздо... фтор... ботки... аммиа... льной... вали... 2,3-ок... го до... и 2-м... свет... 5П... стем...

5П224. Укрывистость пигментов. Azamon S. A. Poder cubriente de los pigmentos. «Color. y pint.», 1959, 8, № 47, 203—205 (исп.).—Изучали укрывистость ряда органич. и хромовых пигментов определением площади поверхности, которую можно покрыть 1 л стандартной краски (СТК), и вычислением контрастного отношения. Весовое отношение пигмент: связующее было 0,15:1,0 в СТК, содержащих органич. пигменты, и 0,6:1,0 в СТК, содержащих хромовые пигменты. В качестве связующего применялась жирная алкидная смола. Контрастное отношение изучалось на пленках толщиной 75 м, нанесенных на ацетилцеллюлозную пластинку. Отражение определялось с помощью электрофотометра Гарди. Приведены укрывистость и контрастное отношение 47 различных пигментов. Г. Л.

5П225. Теплостойкость пигментов. Fazekas József, Szabó Márta. Fedőfestékek hőállósága. «Bőr-és éipőtechn.», 1959, 9, № 5, 133—134 (венг.; рез. нем., русск.).—Теплостойкость органич. пигментов (П) колеблется в зависимости от состава П, но всегда ниже, чем у соответствующих по цвету неорганических. При действии высоких т-р может произойти обратимое изменение цвета, но не имеющее значения для практики применения П, или необратимое, оказывающее отрицательное влияние. Теплостойкость зависит от состава связующих, а также от соотношения между ними и П. Приведена таблица стойкости триазиновых П в области т-р 100—150° и выше. К. Беллева

5П226. Влияние катионов и анионов на цветовые характеристики железистоокисных пигментов. Kranz Maksymilian, Witkowska Anna. Współdziałanie kationów i anionów substancji kierujących przy kształtowaniu się własności żółtych tlenków żelazowych. «Przem. chem.», 1959, 38, № 2, 88—91 (польск.; рез. русск., англ.).—Изучено влияние анионов в процессе получения желтых окисей Fe. Применены активные соединения, содержащие ион Cd, а также соединения с нейтр. ионами Na и K. Исследованы в частности анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ . Выяснено, что на свойства желтых гидроокисей Fe оказывает селективное влияние наряду с катионом и анион, причем это влияние имеет место лишь в случае совместного действия активного катиона с анионом. Анионы с нейтр. катионом действуют менее энергично и способствуют образованию невыгодной коллоидной структуры, растворимой формы гидроокиси. Д. Яхеш

5П227. Органические пигменты. I. Азо-ацетилацетарилиды. Lenoir J. Les pigments organiques. I. Azobenzènes d'acétylacétarilides. «Peintures, pigments, vernis», 1959, 35, № 9, 442—452 (франц.).—Для изготовления азо-пигментов применяют различные ацетилацетарилиды, полученные из анилина, толуидина, хлоранилина, анизида и т. д. Большое значение приобрели диазокрасители, в частности желтые бензидиновые, для окраски каучука и изготовления печатных красок. Б. Брейтман

5П228. Фторсодержащие красные азопигменты. Inukai Kan, Hosokawa Kenzo. «Сикидай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 6, 216—220 (японск.; рез. англ.).—Для изучения влияния замещения фтором на оттенок и светостойкость красных органич. азопигментов (I) были приготовлены 13 образцов фторзамещ. I. Диазокомпонент 2-нитро-4-трифторметиланилина (II) был синтезирован путем обработки 2-нитро-4-трифторметилхлорбензола конц. р-ром аммиака в автоклаве. II диазотировали азотистой и соляной к-тами в пастообразном состоянии и копулировали β-нафтолом и 12 образцами различных арилдов 2,3-окси-нафтольной к-ты. I имели яркие, от оранжевого до красного оттенка, а I, полученные из β-нафтола и 2-метил- или метоксидиарилов, имели прекрасную светостойкость. Б. Шемякин

5П229. Преобладающие факторы, влияющие на систему защитных покрытий. Kurano Nobuhiro,

Gotoo Masahiro, Kobayasi Yukiko. «Сикидай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 2, 50—60 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние сочетания связующего и пигмента, пористости пленок (проницаемости к электролитам), растворимости части пигментов и шероховатости стальной поверхности на свойства различных антикоррозийных красок. М. С.

5П230. Богатые цинком краски. Meason Miller J. F. Zinc rich paints. «Paintindia», 1959, 9, № 4, 27—30, 40 (англ.).—Существуют различные методы защиты стали покрытиями из металлич. Zn: горячая гальванизация, распыление цинка, шерардизация и электрогальванизация. Недостатком этих методов является возможность их осуществления либо в производственных условиях, либо при помощи спец. дорогостоящего оборудования. Описывается простой метод нанесения лакокрасочных покрытий, богатых металлич. Zn, на месте, не требующий сложного оборудования. Приводится рецептура и описывается технологич. процесс получения краски на основе цинковой пыли и силиката, обеспечивающей термостойкость покрытий при т-ре 500—550° и коррозионную стойкость при погружении в морскую воду в течение 2 лет. Б. Дуброва

5П231. Современные водные краски. II. Levi Augusto, Guglielmetti Mario. Considerazioni sulle moderne idropitture. II. «Ind. vernice», 1959, 13, № 6, 155—160 (итал.).—Водные дисперсии поливинилацетата (I) совместимы с большинством пигментов; исключение составляют пигменты, содержащие двух- и трехвалентные ионы, коагулирующие дисперсии, как напр.  $CaSO_4$  и соли Al. В краски с гидрофобными пигментами, напр.  $TiO_2$ , необходимо вводить смачиватель и диспергатор, напр. Na-карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт. Отношение пигмент: связующее не должно превышать 3:1. В качестве фунгицистич. средств применяют производные хлорфенолов в кол-ве 0,1%. Изготавливают два типа дисперсий: на I, содержащем 25% пластификатора — дибутилфталат, и на непластифицированном I. Часть I см. РЖХим, 1960, № 11, 44942. К. Гердфельд

5П232. Спиртовые эмали, их свойства и применение. Branny Karol. Emalie spirytusowe ich własności i zastosowanie. «Tworzywa guma lakiery», 1959, 4, № 8—9, 245—248 (польск.; рез. русск., англ.).—Рассмотрены свойства, методы получения и нанесения спирт. эмалей, а также требования, предъявляемые к ним. Отмечено, что именно эти эмали особенно пригодны для произ-ва игрушек. Б. Шемякин

5П233. Флуоресцирующие и фосфоресцирующие светящиеся краски. Wahl Reinhold. Über fluoreszierende und phosphoreszierende Leuchtfarben. «Industrie-Lackier-Betriebe», 1959, 27, № 11, 323—331 (нем.).—Различают три основных вида светящихся красок: флуоресцирующие, фосфоресцирующие и радиоактивные. Приведены характеристики светящихся красок, описаны области их применения. Рассматриваются вопросы флуоресценции, фосфоресценции. Б. Дуброва

5П234. Фракционирование дегидратированного касторового масла растворителями. Ambekar V. R., Dole K. K. Solvent fractionation of dehydrated castor oil. «Indian J. Appl. Chem.», 1958, 21, № 5—6, 193—198. При дегидратации касторового масла, наряду с основной р-цией, протекают и побочные процессы (полимеризация, гидролиз, деструкция, изомеризация), в результате которых ухудшается качество получаемого продукта (повышается кислотное число масла, ухудшается его цвет, наблюдается синерезис высохших пленок). Дегидратированное касторовое масло (ДКМ) экстрагировали изопропиловым спиртом, получив три фракции (I — полимеризованное ДКМ, II — смесь слабополимеризованного и неизменившегося (мономерного) ДКМ и III — смесь моно- и диглицеридов, свободных жирных к-т, недегидратированного касторового

масла и низкомолекулярных продуктов разложения). Пленки, полученные из I и II фракций, по своим свойствам превосходили пленки исходного ДКМ. М. С.

**5П235. Обработка высыхающих масел. II. Реакция 4,6-диметил-о-крезола или бис-(3-метил-4-окси-5-метил-о-крезола)-метана с ненасыщенными жирными кислотами и некоторые свойства полученных продуктов.** Misonou Akira, Ogata Ikuei, Kuwata Tsutomu. «Абура караку, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1958, 8, № 3, 113—118 (японск.).—Установлено, что при нагревании бис-(3-метил-4-окси-5-метил-о-крезола)-метана с ненасыщенными жирными кислотами он полностью растворяется в масле при т-ре, близкой к его точке плавления (~150°). При т-ре ниже 240° большая его часть легко соединяется с маслами. 4,6-диметил-о-крезол обладает плохой растворимостью и поэтому р-ция идет с затруднениями. При добавлении его к ненасыщенным растительным маслам в кол-ве 8 вес. % коэф. р-ции составляет 40%. Часть I см. РЖХим, 1958, № 18, 62929. В. К.

**5П236. Вулканизованные масла. 3. Обработка льняного масла S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и серой.** Schiemann G., Düring H., Vohwinkel F. Geschwefelte Öle III. Zur Schwefelung von Leinöl mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Schwefel. «Fette, Seifen, Anstrichmittel», 1959, 61, № 10, 913—917 (нем.; рец. англ., исп., франц., русск.).—Установлено, что льняное масло, обработанное элементарной серой с добавкой ускорителей вулканизации, обладает очень высокой целочестностью и его можно применять в покрытиях по бетону, гипсу и другим строительным материалам, а также для изготовления прозрачных лаков. Это масло по коррозионной стойкости превосходит фактич. полученный с S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> так как не содержит хлоридов, и по стабильности свойств пропитанных тканей. Часть 2 см. РЖХим, 1960, 2П250. К. Беляева

**5П237. Применение макового масла в производстве лакокрасочных материалов.** Balbi G. L'olio di paraveo nella fabbricazione di prodotti vernici. «Olearia», 1960, 14, № 3, 97—104 (итал.; рец. франц., англ., нем.).—Обзор. Свойства и хим. состав (еще не вполне изученный) макового масла, способность его к высыханию, использование макового масла и его жирных к-т при изготовлении лаков и красок как для живописи, так и для промышленных целей. Библ. 58 назв. Э. Т.

**5П238. О растворимости металлического цинка в оливковом масле. Хранение реактива, приготовленного на основе дитизона.** Romani B., Valentinis G. Sulla solubilità dello zinco metallico nell'olio di oliva. Conservazione del reattivo al ditizone. «Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici», 1960, 37, № 5, 193—194 (итал.).—Установлено, что металлич. цинк легко растворяется в оливковом масле. Его присутствие обнаруживают с помощью дитизона (дифенилтиокарбазона) по прошествии периода времени от нескольких часов до нескольких суток, в зависимости от состояния цинка или оцинкованной поверхности, а также от качества масла (неочищ. или рафинированное). Для открытия Zn рекомендуется р-р 0,005 г дитизона в 100 мл хлороформа, который при хранении на льду остается эффективным в течение 18 месяцев. Э. Т.

**5П239. Применение ацетона в лаках.** Grasso Luigi. L'acetone. «Pittura e vernici», 1960, 36, № 6, 521—522 (итал.).

**5П240. Влияние воды и спиртов на толуольное число разбавления.** Toyoda Saburo, Saito Jiiti, Nakamura Yosio. «Сикидай кёкайси, J. Soc. Colour Meter.», 1959, 32, № 1, 2—6 (японск.; рец. англ.).—Для нахождения числа разбавления (ЧР) лакового р-рителя (Р) для промышленных целей определяли толуольное ЧР лака, содержавшего нитроцеллюлозу (I). В Р, содержавших влагу, максимум толуольного ЧР был найден при содержании <0,1% воды; выше этого значения ЧР уменьшалось. Растворимость I в смешанном водно-толуольном Р была очень плохой.

При добавлении спиртов к Р значение ЧР изменялось в зависимости от типа спирта, но в общем было склонно увеличиваться. Максимум был найден в смесях Р, содержавших спирт в кол-ве 20—50%. В смесях спирто-толуол-лак растворимость I достигала максимума при применении этилового спирта, средняя растворимость получена при изо-пропиловом и n-бутиловом спиртах, наиболее плохие результаты наблюдались для втор-бутилового спирта. Б. Шемякин

**5П241. Покрытие металлических поверхностей (США).** Foulke D. Gardner. Metal finishing developments in the U. S. A. «Prod. Finish.», 1959, 12, № 6, 62—67 (англ.).—Обзор. Библ. 53 назв. М. В.

**5П242. Покрытие металлических поверхностей (Англия).** Zentler Gordon H. E. Metal finishing trends in the United Kingdom. «Prod. Finish.», 1959, 12, № 6, 74—88 (англ.).—Обзор. М. В.

**5П243. Нанесение покрытий окунанием.** Bardin P. C. Dip coating. «Industr. Finish.», 1959, 35, № 8, 20—22, 24, 26 (англ.).—Дано описание современного агрегата для окунания, в котором предусмотрены перемишание, фильтрация и циркуляция краски, возможность нанесения покрытий при определенной вязкости краски и их сушки при заданных т-рах, в условиях регулируемой конц-ии паров р-рителя. Б. Дуброва

**5П244. Особенности способа получения ненабухающего, кислотостойкого и тропикостойкого покрытия по металлу.** Schmidt Ralph. Besonderheiten einer nicht quellbaren, säure- und tropfenfesten Lackierung auf Metall. «Monatsschr. Feinmech. und Optik», 1959, 76, № 11, 341—342 (нем.; рец. чешск.).—Краткое описание технологии отдельных стадий предварительной обработки металлич. поверхности (пескоструйная очистка, обезжиривание, травление, фосфатирование), грунтования и окраски. Рекомендовано применение составов горячей сушки на основе резольных смол и составов холодной сушки на основе винифлекса и хлоркаучука. Н. Гардения

**5П245. Окраска труб и профилированных изделий в электростатическом поле.** Reinsch H. H. Ölen, Färben und Lackieren von Rohren und Profilen im elektrostatischen Hochspannungsfeld. Werkstattstechnik, 1959, 49, № 11, 648—685 (нем.).—Описание технологич. процесса окраски труб и профилированных изделий в электростатич. поле высокого напряжения. Б. Дуброва

**5П246. Окраска методом облива.** Bruggen B. vander. Färgappliering genom sköljning ger enhetligt färgskikt. «Färg och färmassa», 1959, 23, № 6, 10—11, 13—14 (шведск.).—Общие сведения об окраске деталей обливом. Л. Антонов

**5П247. Механизация краскоподготовительных цехов.** Cihelka B. Mechanizace přípraven nátěrových hmot. «Strojírenská výroba», 1960, 8, № 3, 126—128 (чешск.; рец. русск., англ., нем., польск.).—Описание технологич. процесса разведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости и установки для автоматич. контроля вязкости. Б. Шемякин

**5П248. Лакирование на конвейере.** Eisenmann Eugen. Lackierstraßen. «Holztechnik», 1959, 39, № 6, 223—226, 228 (нем.).—Описаны конвейерные схемы технологич. процессов лакирования различных изделий лаками на основе синтетич. смол, в том числе деревянных плиток нитролаками. Б. Дуброва

**5П249. Химизм разрушения синтетических полимеров.** Grassie N. The chemistry of the deterioration of synthetic polymers. «J. Oil and Colour Chemists' Assoc.», 1959, 42, № 10, 706—716. Discuss., 716—720 (англ.).—Общие сведения о радикальном механизме разрушения, проявляющемся в появлении хрупкости, растрескивания покрытия и изменении цвета полимерных соединений (полиэтилена, полистирола, полиакрилатов, поливинилхлорида и др.) с мол. в. 10 000—10 000 000, под влиянием тепла, УФ-света и озона. К. Беляева

**5П250.** Miller C. J. Amer. (англ.).—цесса дес полимер подробн. Библ. 11

**5П251.** свойства ниев, Н. Wplyw pr owlok 1 110—112 ние слабика (об ва (удар тий) на х да, поли изобутил фицирова смол и п но, что и лучений

**5П252.** стическ Кузми Анна. szucznu «Prace I русск., нного при тий, пол ведены крытий, ползати пасты.

**5П253.** го тока обраста Kawas кёкайси (японск электр защиты стения. меди че панели, лено, что тивообр хранят

**5П254.** пластик койся, (японск выясне и уд. в ления и фаты и но, что являло целлюл модел

**5П255.** труб. R. роп су № 6, 44 для по менно не уст ной см



5П250. Деструкция пленок высыхающего масла. Miller Caroline D. Degradation of drying oil films. J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1959, 36, № 11, 596—600 (англ.).—Обзор вопросов, связанных с изучением процесса деструкции пленок высыхающего (в частности полимеризованного льняного) масла. Отмечено, что подробная колич. сторона процесса точно не изучена. Библ. 11 назв.

5П251. Влияние гамма-излучения и нейтронов на свойства лакокрасочных покрытий. Jedliński Zbigniew, Hippe Zdzisław, Umiński Tadeusz. Wpływ promieniowania gamma i neutronów na własności powłok lakierowych. «Przem. chem.», 1960, 39, № 2, 110—112 (польск.; рез. русск., англ.).—Изучали влияние слабого излучения от радио-бериллиевого источника (общая доза 10 800 рентгенов на механич. свойства (ударная прочность и эластичность) пленок (покрытий) из хлоркаучука, хлорированного поливинилхлорида, поливинилбутирала, сополимера винилхлорида с изобутиловым эфиром поливинилового спирта, модифицированных алкидной и фенолформальдегидной смолой и полимеризованного льняного масла. Установлено, что изменение свойств покрытий под действием излучения зависит от хим. природы пленкообразователя. Б. Шемякин

5П252. Коррозионная стойкость напыленных пластических покрытий в различных агрессивных средах. Kuźmiński Mięcisław, Szymkiewicz Anna. Odporność natryskanych powłok z tworzyw sztucznych na działanie różnych środowisk agresywnych. «Prace Inst. mech.», 1959, 7, № 26, 82—88 (польск.; рез. русск., англ.).—Обсуждены возможности промышленного применения защитных антикоррозионных покрытий, полученных огнем напылением пластмасс. Приведены данные о хим. стойкости и физ. свойствах покрытий, полученных огнем напылением полиамида, полиэтилена, полиметакрилата и поливинилхлоридной пасты. Б. Шемякин

5П253. Изучение влияния катодного электрического тока на стойкость красок для судовых днищ против обрастания морскими организмами. Ogusi Zyun, Kawada Osamu, Miyasita Tazue. «Сикидзай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 4, 140—142 (японск.; рез. англ.).—Исследовали влияние катодного электрич. тока на стойкость красок, применяемых для защиты стальной обшивки судовых днищ против обрастания. При определении скорости выплывания меди через красочную пленку на катодно-защитной панели и определении кол-ва морских организмов на панели, при ее выдерживании в морской воде, установлено, что катодная защита не влияет на стойкость противобрастающих красок, а защитный ток не предохраняет против роста морских организмов на панели. Б. Шемякин

5П254. Изменение вязкости лаков при добавлении пластификаторов. Higashi Hukuzi. «Сикидзай кёкайси, J. Soc. Colour Mater.», 1959, 32, № 1, 7—11 (японск.; рез. англ.).—Проведены испытания с целью выяснения связи между кол-вом пластификатора (П) и уд. вязкостью нитроцеллюлозного лака, при добавлении к нему таких П, как полиэтиленгликоляты, фосфаты или фталаты. На основании опытов предположено, что в случаях аномальной вязкости причиной этого является образование в лаковом р-ре агрегатов нитроцеллюлозных молекул или микроагглюлятов при взаимодействии между мицеллами и П. Б. Шемякин

5П255. Составы для покрытия внутренних стенок труб. Reynolds K. H. Internal pipe coating — the Copon system. Part 1, 2. «Pipes and Pipelines», 1959, 4, № 6, 48—51 (англ.).—В США предложена композиция для покрытия труб, полученная путем введения каменноугольного пека в эпоксидную смолу. Композиция не уступает по хим. и абразивной стойкости эпоксидной смоле, применявшейся ранее для этой цели, и в

то же время выгодно отличается от нее способностью отверждаться при нормальных условиях, а также более низкой стоимостью. Установлено, что предложенная композиция удовлетворяет требованиям, предъявляемым для покрытия труб как с внутренней, так и с внешней стороны. М. Ванян

5П256. Покрытия на основе синтетических смол. Готода Масао. «Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1959, 8, № 5, 267—271 (японск.).—Изложены требования к лакокрасочным покрытиям в зависимости от областей их применения. Сделан краткий обзор работ, в которых рассмотрено влияние радиационного облучения на свойства лаковых и эмалевых покрытий на основе различных эфиров метакриловой к-ты. Библ. 17 назв. В. Иоффе

5П257. Отделка моделей литейного производства. Valášek Václav. Nátěrové hmoty v modelářství. Slévárenství, 1960, 8, № 5, 163—166 (чешск.).—Исследовалась возможность замены спирт. и ацетонных нитролаков (I), применяемых в настоящее время для отделки моделей литейного производства (ЛП) и не удовлетворяющих возросшим требованиям ЛП, новыми типами лаков (II) на основе синтетич. смол (акриловые, эпоксидные и др.). В результате изучения свойств покрытий (II), полученных из I и II, установлено, что II обеспечивают получение П с повышенными прочностью и износостойкостью, по сравнению с П на основе I, а модели, имеющие покрытия из II, выдерживают многократное использование. Однако предполагается, что внедрение II в ЛП не даст заметного экономич. эффекта, так как II значительно дороже I и работать с ними трудно. З. Смелый

5П258. Прогресс в области анализа неэлектролитных систем методом измерения их диэлектрических показателей. Oehme F. Fortschritte dielektrischer Messungen in der Analyse von Nichtelektrolyt-Systemen. «Farbe und Lack», 1959, 65, № 9, 498—506 (нем.).—На отдельных примерах показана возможность, измерения диэлектрич. постоянную ( $\epsilon$ ), тангенс угла диэлектрич. потерь ( $\tan \delta$ ) и частоту электрич. поля ( $\omega$ ), судить о составе и свойствах диэлектриков, в частности сырьевых материалов и продукции лакокрасочной промышленности: анализ бинарных и псевдобинарных систем измерением их  $\epsilon$  (степень гигроскопичности сложных эфиров, испаряемость отдельных компонентов из их смеси, напр. р-рителей из лаков); определение состава многокомпонентных смесей измерением их  $\epsilon$  и плотности (метанол-изопропанол-вода; метанол-формальдегид-вода); определение степени обезвоживания полярных и неполярных в-в различными адсорбентами по зависимости между  $\tan \delta$  и  $\omega$  (степень обезвоживания циклогексанола); анализ состава дисперсных систем по зависимости между  $\tan \delta$  и  $\omega$  (степень окислации терпеновых углеводородов, степень хлорирования парафинов, процентное содержание парафинового масла и абетинола в их смеси). Библ. 23 назв. Н. Гарденин

5П259. Использование комплексов для массового анализа в лакокрасочной лаборатории. Borchert O. Maßanalyse unter Verwendung von Komplexen im Lacklaboratorium. «Plaste und Kautschuk», 1959, 6, № 11, 562—568 (нем.).—Обзор методов анализа с использованием двунатриевых солей этилендиамина-тетрауксусной к-ты для быстрого и точного аналитич. определения и разделения отдельных металлов. Б. Дуброва

5П260. К вопросу о методе определения адипиновой кислоты в алкидных смолах, модифицированных высшими алкильными маслами. Grimmer Jiří. Příspěvek k metodice stanovení kyseliny adipové v alkydech modifikovaných vysychavými oleji. «Chem. průmysl», 1959, 9, № 8, 444—445 (чешск.; рез. русск., англ.).—Установлено, что методика определения фталевой к-ты в модифицированных смолах алкидных смол, имеющаяся в стандартах США и Голландии, непригодна для определения адипиновой к-ты в подобных смолах,



неч. к-ты (III), анион которой содержит атомы O, а также S или P. Обычно используют >0,5 моля I на каждую OH-группу фенола; 5–10-кратный избыток I дает ЭС с низким мол. весом. II вводят в избытке (до 30% сверх теоретич.) в виде 5–30%-ного водн. р-ра. Расход III ≤ 2% от веса МФ. Р-цию проводят при 40–150° (предпочтительно 60–100°) и обычном (или повышенном) давлении. По окончании р-ции ЭС растворяют в органич. р-рителе (бэл., толуол, этилбензол, высшие кетоны), р-р промывают водой для удаления NaCl (III обеспечивает быстрое и полное разделение фаз), затем отгоняют р-ритель и получают бесцветную, светостойкую ЭС, пригодную для приготовления белых эмалей. Р-ритель (преимущественно вторичные спирты) можно вводить и перед началом р-ции (10–50% от веса I). Пример (в вес. ч.). К р-ру 32,8 II, 0,13 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 128,2 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана в 283,3 H<sub>2</sub>O приливают при 55° 64,8 I, затем кипятят смесь 1 час. ЭС отделяют от водн. р-ра и растворяют в метилизобутилкетоне, органич. р-р смешивают с 25%-ным водн. р-ром NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, отделяют органич. слой и экстрагируют его водой. После отгонки р-рителя получают белую твердую ЭС; т. пл. 98,5°; 40%-ный р-р в бутылкарбитоле имеет цвет по Гарднеру <1 и вязкость 8,84–10,70 пуаз; гидроксильное число 0,297 г-экв/100 г; эпоксидное число 0,108 моль/100 г; мол. вес (эбуллиоскопич., в дихлорэтаноле) 1770. Описано получение ЭС тех же компонентов в иных условиях и с другими III. В отсутствие III образуются окрашенные ЭС.

5П271. Виниловые смолы для применения в виде растворов. Rowland George P., Jr., Piloni Robert A. Vinyl resins for application as solvent solutions. [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2849424, 26.08.58.—Смесь 55–75% винилхлорида, 14–35% диэфира насыщ. спирта и малеиновой, хлормалеиновой и (или) фумаровой к-т, содержащего 6–24 атома C, и 5–10% моноэфира тех же спиртов и к-т, содержащего 5–14 атомов C, полимеризуют по радикальному механизму при 70–85° (предпочтительно 74–77°) и получают смолы, хорошо растворимые в органич. р-рителях, совмещающиеся с алкидами и предназначенные для получения клеев, красок и лаков для покрытий. Пример (в вес. ч.). 42 винилхлорида, 13 технич. ди-н-бутилмалеиновой (содержащего 40–50% ди-н-бутилфумарата) и 5-моно-н-бутилмалеиновой полимеризуют в 120 обессоленной воды, содержащей 0,5 желатинны, 0,5 перекиси бензоила (весовые соотношения мономеров соответственно 70:20,7:8,3) в атмосфере N<sub>2</sub> при 75° в течение 24 час. Полученный полимер отфильтровывают, промывают водой, сушат (относительная влажность 1%-ного р-ра сухого полимера в циклогексане 1,35) и растворяют в метилэтилкетоне. 35%-ный лак после нанесения на стальную пластину (окунанием) образует пленку сополимера, которая после 24 час. сушки обладает хорошей адгезией. Лак в равных вес. кол-вах совмещается с алкидной смолой. А. Петращко

5П272. Способ иницирования и регулирования гетерополимеризации ненасыщенных углеводородов. Prochazka Jifi. Způsob iniciace a regulace heteropolymerního nepřesycených uhlovodíků. Чехосл. пат. 87588, 15.11.57.—Способ иницирования и регулирования гетерополимеризации ненасыщ. углеводородов из фракции сырого бензола предусматривает применение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> или соответствующих ангидридов. Инициаторы используют отдельно или в присутствии монтрилоната, активированного H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пример. 10 г дициклопентадиена полимеризуют при 20° в присутствии 1 мл смеси, полученной растворением 20 г H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> в 18 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в течение 1 часа при перемешивании. Полученный полимер растворяют в ксилоле, а неорганич. части отмывают водой. Полученный лак образует покрытие, стойкое к действию света и C.

Д. Якеш

5П273. Электронизолирующие лаки из поливинилацетата. Цурута Сиро, Такано Кэндзо, Маса Киёси, Хагино Юкио. [Хитати дэнсэн кабусики кайся]. Японск. пат. 981, 13.2.57.—Поливинилацетат, растворенный в фурфуроле, крезоле или бутаноле, смешивают с продуктом конденсации 90% фурфуролового спирта и 10% α- или β-нафтола. Получают лак, обладающий высокой диэлектрич. прочностью. Вместо поливинилацетата могут быть взяты поливинилформаль, поливинилбутираль, поливинилфурфурол.

Э. Т.

5П274. Виниловые смолы, применяемые в виде растворов. Rawland George P., Jr., Piloni Robert A. Vinyl resins for application as solvent solutions. [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2849423, 26.08.58.—Винилхлоридные смолы, растворимые в ароматич. углеводородах и совместимые с алкидными смолами, получают сополимеризацией (в вес.%): 55–75 винилхлорида (I); 14–35 малеата, хлормалеата или фумарата насыщ. углеводорода C<sub>6</sub>–C<sub>24</sub> или их смеси; 5–10 моноmaleата, хлормалеата или фумарата насыщ. углеводорода C<sub>5</sub>–C<sub>14</sub> или их смеси; 1–6,5 галодированного углеводорода, содержащего двойные связи и трудно сополимеризующегося с I. Пример (в вес. ч.). Смесь 42 I, 120 воды, 13 технич. дибутилмалеата, 5 бутил-моноmaleата, 0,5 желатинны, 4 хлористого аллила и 1 перекиси бензоила нагревают, перемешивая, 24 часа при 65°. От полученной суспензии фильтрованием отделяют смолу, промывают ее и сушат. 35%-ные р-ры патентуемых смол в метилэтилкетоне прозрачны. Указанные смолы отличаются хорошей адгезией к металлам и применяются при изготовлении лакокрасочных материалов, клеев и т. д.

Э. Тукачинская

5П275. Соплимеры модифицированных алкидных смол с ароматическим виниловым соединением, винилцианидом и эфиром акриловой кислоты. Sample James H., Williams Charles H. Modified alkyd resin reacted with a vinyl aromatic compound, a vinyl cyanide and an acrylate. [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2890185, 9.06.59.—Нежелатинирующие быстровысыхающие пленкообразователи, отличающиеся отсутствием тенденции к образованию морщинистых покрытий даже в условиях, обычно приводящих к морщинистости (высокие т-ра и влажность), и предназначенные для автомобильных эмалей, получают сополимеризацией алкидных смол (АС), модифицированных высыхающими или полувсыхающими маслами (льняное, соевое, тунговое, дегидратированное касторовое, талловое и др.) или их жирными к-тами, со смесью трех мономеров (МС), содержащей 10–85% моновинилового производного ароматич. углеводорода (винил-толуол, стирол, альфа-метилстирол или его смесь с винилтолуолом), 5–85% эфира акриловой или алкил-акриловой к-ты (алкил содержит 1–4 атомов C) и алфатич. одноатомного спирта, содержащего 1–8 атомов C (метилметакрилат, этилакрилат и др.) и 10–50% винилцианида (нитрил акриловой или алкилакриловой к-т; алкил последней содержит 1–5 атомов C). Пример (в вес. ч.). АС, полученные взаимодействием 2020 фталевого ангидрида, 2760 жирных к-т льняного масла, 716 пентаэритрита и 840 триметилолэтана (соотношение двух последних компонентов в случае применения жирных к-т соевого масла 1:1), сополимеризуют с МС, содержащей 1300 винилтолуола, 1300 метилметакрилата, 434 акрилонитрила и 31,5 ди-трет-бутилперекиси. Для получения автомобильной эмали смешивают 4895 50%-ного р-ра полученного сополимера (р-ритель — высококипящая сольвент-нафта), 0,2 соевого лецитина и 1004,8 ксилыла с 492 пигмента, содержащего 81,7% толуидинового красного, 2,33% индианового каштанового и 15,97 рутинной двуокиси титана.

Б. Шемякин

5П276. Сложные эфиры жирных кислот, модифицированные ненасыщенными кремнийорганическими соединениями. Olson Melvin M., Christensen



Roger M. Fatty acid esters modified by ethylenically unsaturated silane compounds. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2894922, 14.07.59.—Пленкообразующие и-ва для лакокрасочных материалов получают сополимеризацией при 150—350° в отсутствие кислорода ненасыщ. кремний органич. соединения (винилтригалогидили винилтриалкоксилан) с эфирами (I) жирных к-т высыхающего масла (виниловый, алиловый, метиловый, этиловый и др.) и последующим гидролизом полученного сополимера. Содержание I в сополимере 25—80%. К сополимеру перед гидролизом может быть добавлен фенилтрихлорсилан. Полученный предлагаемым методом полисилоксан хорошо растворим в ксилоле и толуоле и может быть использован в виде р-ров для получения распылением покрытий, отличающихся после отверждения повышенными прочностью и твердостью. Пример. (в вес. ч.). Сополимер, полученный нагреванием 13,7 тунгового масла и 8 винилтрихлорсилана при 150—180° в течение 1 часа, после отгона из него в вакууме избытка винилтрихлорсилана гидролизуют смесью воды с бутиловым спиртом и используют для получения покрытий воздушной сушки. Б. Шемякин

5П277. Смолы, содержащие тетрааллиламины дикарбоновых кислот и методы покрытия ими. Franko-Filipasic Borivoj Richard. Resins comprising tetraallylamides of dicarboxylic acids and methods of coating therewith. [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2820021, 14.01.58.—Патентуются способы приготовления аллиламинов дикарбоновых к-т, напр. янтарной, адипиновой, себадиновой, глутаровой, азелаиновой, фталевой, изофталевой или терефталевой к-т и получения из них гомо- и сополимеров, пригодных для покрытий и других целей. Для покрытия твердых поверхностей применяют смолы на основе сополимеризующейся смеси N,N,N',N'-тетра-аллиладипамида (I) и полиэфира (II) двухатомного спирта (предпочтительно пропиленгликоля) и ненасыщ.  $\alpha$ - $\beta$ -дикарбоновой к-ты (предпочтительно малеиновой, или ее смеси с насыщ. дикарбоновой к-той). В результате горячей сушки состава при  $\sim 204^\circ$  образуется твердая, гибкая пленка. Пример. I приготавливают при смешивании 1 моля (183 г) хлористого адипила (III) с 5 молями (500 мл) диаллиламина. В ходе р-ции III медленно добавляют к последнему и после окончания добавления III получаемую смесь нагревают с обратным холодильником в течение 1 часа. Продукт р-ции растворяют в простом эфире, хорошо промывают водой, разб. HCl, затем опять водой и высушивают с сернистым магнием; он представляет собой состоящую из I коричневатую жидкость, совместимую с поливинилбутиральной смолой, II и другими смолами. Материал можно гомополимеризовать в процессе горячей сушки, он пригоден для образования защитных пленок на различных поверхностях, особенно на железе и стали. Согласно опробованию, пленки, полученные на стальных панелях способом окунания и высушенные при 204° в течение 10 мин., имели твердость по Суорду 32, стойкость на удар  $\sim 48$ , хорошие гибкость и стойкость к действию 3%-ного р-ра едкого натра. I является ценным мономером для сополимеризации с II и для этой цели он может заменять стирол и другие мономеры обычного типа для придания II исключительной твердости и соответственно хорошей гибкости. Для приготовления сополимера полученный I смешивают в соотношениях 50:50 с II пропиленгликоля и смесью 4 молей малеиновой к-ты и 1 моля терефталевой к-ты. Смешивание лучше проводить со смесью, расплавляемой при т-ре  $\sim 140^\circ$ . II может содержать ингибитор гелеобразования — одну из четвертичных аммонийных солей, напр., триметилабензилхлорид аммония или 3-изопропилкатехин. Смесь можно охладить и сохранить ее длительное время. Отвердителем может служить трет-бутиловый эфир нафтозойной к-ты (в кол-ве 1 вес. %). Б. Шемякин

5П278. Способ улучшения свойств алкидных смол, содержащих гидроксильные группы. Hauck Karl-Heinz, Hecker-Over Fritz. Verfahren zur Verbesserung von Hydroxylgruppen enthaltenden Alkydharzen. Пат. ФРГ 1045652, 27.05.59.—Содержащую OH-группы алкидную смолу обрабатывают продуктом присоединения моноизоцианата к этиленмину, благодаря чему блокируются свободные OH-группы и в связи с этим улучшаются некоторые свойства смолы, напр. увеличивается скорость отверждения и водостойкость ее пленок. Напр., (в г) 1000 алкидной смолы (имеющей гидроксильное число 84 и кислотное число 13) с 52% содержанием масла, полученной из 347 соевого масла, 173 касторового масла, 132 пентаэритрита, 107 глицерина, 355 фталевого ангидрида, 60 бензойной к-ты, смешивают с 243 продукта присоединения фенилизоцианата к этиленмину и нагревают 2 часа при 125° в токе CO<sub>2</sub>. Получают продукт, несколько более темный, но высыхающий после введения сиккативов быстрее, чем исходная смола. Полученная из него лаковая пленка имеет по сравнению с пленкой из исходной смолы повышенную водостойкость. М. Альбам

5П279. Способ приготовления стиролизированных, модифицированных маслом алкидных смол, содержащих алкилден-бис-бензойную кислоту. Petropoulos John C. Styrenated oil modified alkyd resins and the process of preparing the same containing an alkyldene bis-benzoic acid. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2851431, 9.09.58.—Предложены новые стиролизованные, модифицированные маслом алкидные смолы (AC), в которых применены поликарбеновая к-та (ПК), имеющая ф-лу  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-(C(R)(R'))}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ , где R и R' — алкильные группы, содержащие 1—4 атома C а  $n = 1-2$ . Способ получения стиролизированных AC состоит во взаимодействии стирола, поли-, *n*-метил-, *n*-хлор-, смеси *o*-, *m*- и *p*-метилстирола, замещ. в ядре метил- или галогидстиролов с модифицированными маслом AC при т-ре 110—125°, в инертном р-рителе, в присутствии перекисного катализатора; модифицированные маслом AC получают при взаимодействии жирных масел, их жирных к-т и моноглицеридов, многоатомного спирта, напр., глицерина и ПК, напр., 4,4'-(2,2-бутилиден)- или 4,4'-(3,3-пентилиден)-дibenзойной к-ты. Пример. Модифицированные маслом AC получают в атмосфере инертного газа при взаимодействии 298 ч. первой ПК, 235 ч. жирных к-т соевого масла и 107 ч. 98%-ного глицерина, при постепенном нагревании до 220° и выдержке т-ры в пределах 220—230° до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 9,1. Для получения стиролизированных AC 75 ч. полученной AC, 25 ч. моностирола, 100 ч. ксилола и 2 ч. 2,2-бис-(трет-бутилперокси)-бутана постепенно нагревают до т-ры дефлегмации и поддерживают эту т-ру в течение  $\sim 5$  час. до полного окончания процесса полимеризации. Пленки полученной AC высыхают и не дают отлипа через  $\sim 25$  мин.; пленки имеют хорошую твердость, глянец и противостоят действию к-т, спиртов и щелочей. Для получения цветных эмалей состав можно пигментировать желтым и оранжевым кроном, сажей, литольтером (напр., литоль красным, толудиновым и другими тонерами), фталопигментами, красочными лаками, желтой ганзой, оранжевым молибдатом, двуокисью титана и др.; дополнительно можно применять некоторые красители. Для ускорения высыхания можно добавлять металл. сиккативы. Основным применением нового типа AC являются покрытия по дереву, металлу, стеклу, бумаге и т. п., но она применима также для обработки текстиля, кожи, для типографских красок и клеев. Б. Ш.

5П280. Жидкая композиция для покрытий, содержащая полимер политиола, сиккатив, амин и растворитель. Fisher Earl Eugene. Liquid coating composition comprising a polythiol polymer, a metallic drier, an amine, and a solvent therefor. [E. I. du Pont de Ne-

mons and  
ция пред  
сиккатив  
1—5 и 2  
получени  
содержащ  
одна ато  
димеры  
винилитол  
том, акри  
сыщ. сое  
и неорга  
Co, Cu, C  
хлориды,  
плескони  
); кол-в  
0,02—1%  
годные д  
вторичны  
алканоло  
трет-Н-ал  
морфологи  
формаци  
дисалици  
ции 0,1—  
нанесени  
гу, кожу  
в толуол  
этилколо  
моноэтил  
лах. При  
20 цикло  
(жидкий  
мол. в.  $\sim$   
группы не  
налтуани  
ацетилаш  
вазато  
цветная  
сенная ж  
поверхно  
 $\sim 20^\circ$  об  
ствию ре  
5П281.  
Lees E  
paints, w  
den Ltd].  
лаков, кр  
в качеств  
и (или)  
(напр., а  
ния (А)  
димости  
взаимо  
обычной  
до 80—18  
сыхающе  
мер (в  
сти), мо  
касторов  
300 уайт  
талового  
регоной  
Наблюда  
делению  
дающее к  
обычной  
разбавле  
тельно р  
ном свя  
ванные  
5П282.  
Vitrificat

и смола, Karl-ur Ver-lkydhar-N-групп присоединяется к связи с, напр. гоичность смеющей с 52% о масла, глицирты, сме-изоацча-125°, в темный, Быстрее, лаковая скойной Альбом ванных, содержа-о ро-ns and alkyl-). Пат. пролизо-е смолы ая к-та (V)-Ja-е, содержа-тирола, стириоле, дифици-ертном ра; мо-модей-лицир-и ПК, лицевы-ые мас-а при ных к-х посте-преде-не до-изован-а, 100 ч-ана по-ддержк-ончания С выс-и имеют лствию ых эма-орание-е крас-алопа-орание-ополня-и. Для ич. сик-С явля-бумаге ки тек-Е. Ш. содер-раство-г com-ic drier, de Ne-

thours and Co.]. Пат. США 2877197, 10.03.59.—Композиция представляет собой смесь: полимера политиола (I), сиккатива (II) и амина (III) с числом аминогрупп 1—5 и 2—20 атомами С в молекуле. Политиолы для получения I применяют с числом тиольных групп  $\geq 3$ ; содержание тиольных групп в полимере 0,025—0,5 на один атом С. В частности, в качестве I применяют полимеры полисульфидов, сополимеры винилтиола (или винилтиолацетата) с метилметакрилатом, этилакрилатом, акрилонитрилом, винилацетатом и другими ненасыщенными соединениями. В качестве II применяют органические и неорганические соли и комплексные соединения Mn, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Pb, Ti, Zr и других металлов (напр., хлориды, ацетаты, олеаты, линолеаты, нафтенаты, комплексные соединения ацетилацетата, бутилацетилацетата); кол-во II в композиции должно обеспечивать 0,02—1% (можно 0,005—2%) металла к весу I. III, пригодные для данных целей, могут быть первичными и вторичными алкил-, арилалкил- и циклоалкиламины, алканоламины, алиленамины, алкиленамины, трет-N-алкил-N-алканоламины, N-арилгуанидинами, морфолином и его N-алкилпроизводными, диметилформамидом, N,N'-дисалицилалатэтилендиаминном, N,N'-дисалицилал-о-фенилендиаминном, кол-во III в композиции 0,1—5% (обычно 1—3%) к весу I. Композиции для нанесения на дерево, металлы, стекло, керамику, бумагу, кожу и другие материалы применяют в виде р-ров в толуоле, ксилоле, циклогексаноне, диоксане, метилэтилкетоне, этилацетате, этиловом и других спиртах, моноэтиловом эфире этиленгликоля и других р-рителях. Примерная рецептура композиции (в вес. ч.): 20 циклогексанона, 15 толуола, 50 полимера политиола (жидкий полисульфид «Thiokol» LP-2 со средним мол. в. ~4000, вязкостью 450 пуаз и числом тиольных групп на один атом С 0,025), 10 р-ра (10%-ного) дифенилгуанидина в циклогексаноне и 5 комплекса Mn и ацетилацетона с содержанием Mn 1%. Кол-во сиккатива лаято из расчета ~0,1% Mn к весу полимера. Бесцветная прозрачная пленка толщиной 0,0254 мм, нанесенная из такого р-ра на металл, или стеклянную поверхность, после отверждения в течение 24 час. при ~20° обладает хим. стойкостью и устойчивостью к действию растворителей. А. Петрашко

5П281. Улучшение лаков, красок и шпатлевок. Lees Eric Karl. Improvements in or relating to paints, varnishes, putties and lacquers. [Hardman & Holden Ltd]. Австрал. пат. 219370, 17.10.57.—Для получения лаков, красок и шпатлевок улучшенной консистенции в качестве связующего применяют высыхающее масло и (или) маслорастворимую смолу обычного типа (напр., алкидную смолу), р-ритель, алколят алюминия (А) или его производное, пигмент и при необходимости сиккатив. Р-ритель добавляют до или после взаимодействия производного А со связующим при обычной или повышенной до 200°, преимущественно до 80—180° т-ре. В состав шпатлевки входят сырое высыхающее масло, наполнитель и производное А. Пример (в ч.). К 100 алкидной смолы (70%-ной жирности), модифицированной смесью дегидратированного касторового и льняного масел, растворенной в 300 уайт-спирита и нагретой до 160°, добавляют 11,1 к-т галлового масла, полученных фракционированной перегонкой последнего, 5 три-втор-бутилата алюминия. Наблюдается легкое вскипание массы, благодаря выделению втор-бутанола, и увеличение вязкости, приводящее к образованию слабого геля при охлаждении до обычной т-ры. Связующее затем модифицируют путем разбавления 400 той же алкидной смолы, предварительно растворенной в 133 уайт-спирита. На полученном связующем можно получать сильно пигментированные композиции без уменьшения глянца пленок. Б. Шемякин

5П282. Покрытия для вспененного полистирола. Vitrification superficielle des articles manufacturés en

polystyrène expansé. [Georges-Marie-Louis Vincent]. Франц. пат. 1156572, 19.05.58.—Лак для защиты поверхности из вспененного полистирола от механич. повреждений и действия жиров состоит из (в %): 60—65 (предпочтительно 62,5) коллодия, 5—10 (предпочтительно 8,5) пластификатора (Plastopol), 10—15 (предпочтительно 12—14) бутилацетата, 10—15 (предпочтительно 12—14) метанола и 3—5 (предпочтительно 3) касторового масла. Желательно введение 4—5 мочевиноформальдегидной смолы. В лак могут быть введены наполнители и пигменты. Полученный в виде густой жидкости лак наносят кистью несколькими слоями с интервалами по 1/4 часа. Образование пленки заканчивается в течение нескольких часов. Ю. Васильев

5П283. Жидкая стабильная композиция для покрытий, содержащая полимер 1,3-бутадиена, и способ ее получения. Henderson Loran A. Stabilized liquid coating composition containing butadiene 1-3 and method of preparing same. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2876207, 3.03.59.—Жидкая композиция для покрытий, отличающаяся стабильностью вязкости и отсутствием склонности к желатинизации при хранении, состоит из пленкообразующего полимера (А) 1,3-бутадиена (I) (или его сополимера с < 25% стирола и 0—2% малеинового или цитраконового ангидрида) с мол. в. 700—20 000 (средний мол. в. 1000—5000), 1—15% (предпочтительно 1,5—6%) (от веса А) летучего металлоорганич. соединения (Б), растворимого в органич. р-рителях (эфиры алифатич. одноатомных спиртов и ортотитановой или ортациркониевой к-т, напр., тетра-(2-этилгексил)-ортотитанат (II), октиленгликольтитанат, тетра-(2-этилгексил)-ортоцирконат и др.), летучего углеводорода (р-ритель для А и Б) с т. кип. 8—220° (В) и 30—400° (предпочтительно 50—250°) (от веса Б) алифатич. одноатомного спирта (стабилизатор) (Г), содержащего 4—20 (предпочтительно 6—8) атомов С (2-этилгексанол). Для получения композиции А растворяют в В и р-р смешивают с Б; Г может быть добавлен либо к р-ру А, либо к Б до их смешения. Предложенная композиция особенно рекомендуется для нанесения защитных покрытий внутри жестяных коробок, применяемых для укупорки (консервирования) пищевых продуктов. Покрытие наносят и отверждают на гальванически луженых железных листах, подвергаемых затем штампованию для изготовления жестяных коробок. Пример (в вес. ч.). 50,6 полимера I (средний мол. в. 1500) растворяют в 47,3 уайт-спирита (с т. кип. 145—215) и затем смешивают с 1,03 II, предварительно растворенного в 1,03 этилгексанол и 0,04 силиконовой жидкости. Полученный продукт не меняет вязкости в течение 6 месяцев. Б. Шемякин

5П284. Коррозионностойкие покрытия, содержащие масло каменноугольного дегтя и эпоксидную смолу. Lopata Stanley L. Corrosion-resistant coatings containing coal tar oil and an epoxy resin. Пат. США 2889305, 2.06.59.—Композиция (К) для покрытий, отличающихся улучшенными коррозионностойкостью и прочностью, наносимая на различные поверхности кистью, окутанием или распылением, содержит 25—90% (предпочтительно 25—75) эфира эпоксидной смолы (ЭС) (напр., глицидного полиэфира двухатомного фенола, имеющего 1,2-эпоксиэквивалент 2 и т. пл. < 80°), отвердитель (полифункциональные амины) и средние (СФ) (200—270°) или тяжелые (270—320°) фракции каменноугольного дегтя, нерастворимые в пеллолах, этаноле и изопропанол. В состав К могут быть введены пигмент, наполнитель и ароматич. углеводородный р-ритель. Примерные составы К (в вес. ч.): 1) 100 ЭС, 100 СФ и 10 диэтилентриамина; 2) 100 ЭС, 80 СФ, 80 каолина, 100 сажи, 15 ксилола и 10 диэтилентриамина. Б. Шемякин

5П285. Новые покрытия по коже и способ их нанесения. Nouveaux revêtements et procédés d'application

sur cuirs. [Les Plastiques de Saint-Denis]. Франц. пат. 1159509, 27.06.58.—Предложены новые составы и способ нанесения пластич. покрытий по коже. Для улучшения адгезии рекомендуется наносить промежуточный под-слой следующего состава (в %): 20 хлорацетата (Liscapoi 4731), 40 метилэтилкетона и 40 метилизобутилкетона. К составу добавляют 1% эпоксидной смолы (ЭС) и наносят его в виде очень тонкого слоя в кол-ве 75—100 г/м<sup>2</sup> на лицевую сторону лакируемой кожи при помощи обычного листола распылителя. Промежуточное покрытие высушивается на воздухе в течение 5 мин. Для верхнего покрытия применяют гомог. органо-зол, полученный смешением (в г) 1500 поливинилхлорида (взятого в виде пасты Solvic 334, 30 ЭС, 900 октиладинпана, 1000 черной тертой краски (К), 30 Сd-соли и 200 отщ. керосина. К содержит (в г) 160 канальной газовой сажи, 800 хлордифенила и 40 железной синей. Состав при нанесении находится под давл. 1,5 кг и распыляется под давлением воздуха 4—4,5 кг/см<sup>2</sup> через сопло диам. 2 мм. Покрытие наносят на кожу не непосредственно, а сначала на металличе-скую полированную пластину из расчета 200—250 г/м<sup>2</sup>; при этом после желатинирования образуется пленка толщиной ~50 м. Пленку переносят на кожу в виде как бы «отпечатка» прессованием при 160 и уд. давл. 1—1,5 кг/см в течение 40 сек. Способ лакировки кожи в три раза экономичнее обычного и обеспечивает покрытие прочных, не растрескивающихся покрытий.

**5П286. Пленкообразователь и метод его получения.** Schmutzler Alfred F. Resin composition and process of preparing the same. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2846414, 5.08.58.—Пленкообразователь для лаков и типографских красок получают взаимодействием дициандиамида (I), алифатич. оксинитрила (лактонитрила, гликолянитрила, апетонциангидрина (II), альдегида (формальдегид) (III), многоатомного алифатич. спирта (пропиленгликоль) (IV) при т-рах от ~20 до т-ры кипения реакционной смеси (предпочтительно 45—85°). Мол. соотношения между I и II 1:0,2—1:2 (предпочтительно 1:1); I и III 1:0,8—1:3 (предпочтительно 1:1,25—1:1,8) и I и IV 1:0,5—1:4 (предпочтительно 1:2). Пример (в вес. ч.). В реакционный сосуд, снабженный термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружают 710 лактонитрила, 840 дициандиамида, 660 параформальдегида, 660 пропиленгликоля и 9 гуанидинкарбоната. Смесь тщательно перемешивают, постепенно нагревают до 70—75°, выдерживают 2 часа при 75—78° и медленно нагревают до 100°. После охлаждения до комнатной т-ры получают сиропообразный прозрачный продукт, содержащий 65,8% твердой смолы и растворимый в воде. Водн. р-р полученного пленкообразователя высыхает с образованием пленки, которая после отверждения при повышенной т-ре становится нерастворимой в воде.

**5П287. Дисперсия фторхлоруглеродных полимеров.** Green Irving. Dispersion of fluorochlorocarbon polymers. [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2876206, 3.03.59.—Для получения стабильных неводн. дисперсий (или суспензий) фторхлоруглеродных полимеров (ФП), предназначенных для покрытий, наносимых окунанием или обливанием, предлагается к стандартной неводн. дисперсии ФП, содержащей ФП, диспергирующий агент (эфир или кетон) и р-ритель (ароматич. углеводород), добавлять низкокипящий жидкий модификатор (ацетон (I), фтортрихлорметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтилен), имеющий ≤ 3 атомов С в молекуле, с т. кип. 25—57° (ниже т-ры кипения компонентов дисперсии). Оптимальные весовые отношения полимера, модификатора, диспергирующего агента и р-рителя 3,5—5,5:1,2—3,5:1:3,5—5. Пример (в вес. ч.). 361 полифторхлорэтилена измельчают в галечной мельнице (емк. 4,5 л, скорость 72 об/мин)

в течение 65 час. (тонина помолы 80 меш), после чего добавляют 550,3 ксилола (II), 120,8 диизобутилкетона (III), 304,9 I и продолжают перетир еще 4 часа. Затем содержащее мельницы выгружают в сосуд и после декантации верхнего слоя (275), состоящего из II (56,4%), III (12,4%) и I (31,2%), получают дисперсию, содержащую 361 (34%) полифторхлорэтилена, 395,5 II и 86,8 III (всего II и III 45,4%) и 218,7 (20,6%) I. Полученная дисперсия обладает хорошей текучестью и дает равномерное и сплошное (на глаз) покрытие на стекле или металле после нанесения ее окунанием или обливанием, обладающее после соответствующей термообработки (выпечки при 200—300° в течение 30 сек.—1 часа) прекрасными хим. стойкостью, физ. мех. и электроизоляционными свойствами.

**5П288. Способ получения полимерного состава на основе сложного эфира акриловой кислоты и ацетицеллолюлозы.** Caldwell John R., Gilkey Russell. Polymeric composition of an acrylic acid ester and cellulose acetate and method of preparation. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2839479, 17.06.58.—Полимерные композиции, представляющие собой дисперсии полиакрилатов в водн. р-ре ацетицеллолюлозы (содержание связанной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  13—19%) (I), способные после введения в них отвердителя (формальдегид, диметилмеламина, триметилполитрометан и триметилмеламина) отверждаться с образованием пленок и покрытий, пропускающих водяные пары с высокой скоростью, но не пропускающих воду даже под влиянием сравнительно высокого гидростатич. давления, получают полимеризацией 70—25% алкилакрилата (алкил содержит 4—6 атомов С) или его смеси с ненасыщ. мономером (винилацетат, винилхлорид, стирол, нитрил акриловой или метакриловой к-ты, метакрил- и изопропилакриламид) в присутствии 20—75% I, взятой в виде 5—30%-ного водн. р-ра. Полимеризацию проводят при 40—120° в течение 3—12 час. Пример (в вес. ч.). 25 I растворяют в 200 воды, к полученному р-ру добавляют 50 метилакрилата, 0,5 персульфата калия, 0,4 бисульфита натрия и смесь перемешивают при 50—60° в течение 4 час. Для отверждения I в полученную вязкую непрозрачную эмульсию добавляют 1 триметилмеламина. При нанесении эмульсии на стеклянную пластинку и высушивании ее при 100—110° на поверхности стекла образуется чистая, прочная, эластичная пленка, нерастворимая в воде, ацетоне или сольвент-нафте с высокой паропропускностью.

**5П289. Порошкообразные смеси полиэтилена и полистирола для нанесения покрытий из расплава.** Такаэ Такаэ, Нагасака Хидзо. [Кабушики кайсё канёку канёку]. Японск. пат. 2236, 11.04.57.—Смесь полистирола с 10—80% полиэтилена измельчают до < 50 меш. Покрытие получают методом огневого напыления. Пленка характеризуется хорошей адгезией, гладкой поверхностью, блеском, стойкостью к истиранию и высокими антикоррозионными свойствами. Для повышения теплостойкости пленки в смесь может быть введена  $\text{TiO}_2$ .

**5П290. Латексные пленкообразователи для наружных защитных покрытий.** Hahn Frank J. Latex based exterior protective coating compositions. [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2889236, 2.06.59.—Водные латексные краски на основе четырехкомпонентных сополимеров (ЧС), модифицированных маслами, предназначенные для получения грунтовочных и промежуточных слоев наружных защитных покрытий, получают тщательным смешением 20—200 вес. ч. высокисвязующих (предпочтительно сырое или полимеризованное льняное) или полувязующих масел (или их смеси) содержащих обычные сиккатины, с пигментированным латексом, содержащим 100 вес. ч. ЧС. ЧС получают полимеризацией (в вес. ч.) 35—60 алифатич. эфира акриловой или метакриловой к-ты, содержащего всего 5—

30 атомов строения составя рила (I) сущ. одричная винилов (стирол, и др.). I акрилате метакри чала час кратно поменты ции. Дл ают по дифици слой из рованно обами,

**5П291. Из отко.** Zrísob duktú. ч пигмент прои-в отличие после) I в воде дирующ обжига му кол-менте, получен

**5П292. Фталон.** Nonfloc- ron Cor ставы (стности в лакок батора мой сол моно-, д (С) ал жайшей лательв лыхных вес. ч.) фильт фильтр ривой диспер фолл, ч чи, 24,5 т а алю водой (использ изготот процес ность з чения я **5П293. Краск** аромат мент и gloss р гlich hyc tiary ar ric Co. глянца



после чего  
угликовую  
наса. Затем  
после де  
его на II  
дисперсии  
горателем  
8,7 (20,6%)  
текучестью  
покрытия  
окунаем  
тствующей  
в течение  
стью, фп.

Конечный  
состава на  
и ацети-  
Russell  
and cellu-  
man Kodak

ые компо-  
лиакрило-  
навание свя-  
зисте введе-  
тетилэмо-  
меламин  
ытий, по  
тью, но  
внительно  
полимере-  
ержит 4-  
тером (ва-  
ловой или  
криламида  
30%-ного  
120° в те-  
растворяет  
50 метил-  
фрита на-  
ние 4 час.  
непротрав-  
ина. При  
тку и вы-  
сти стекла  
ка, нерас-  
е с высо-  
Шемякин  
ена и по-  
лава. Та-  
ки кайе  
Смесь по-  
чают  
евого  
адгезией  
к истир-  
ами. Дл-  
ь мож-  
3.1

и наруж-  
latex base  
anto She-  
е лате-  
х сопол-  
реднази-  
межтот  
получа-  
хующе-  
изованно-  
х смеси  
ования  
учают с  
фира а  
всего 5-

20 атомов С в спирт. радикале, нормального или изостроения, причем в последнем случае 5—14 атомов С составляют наиболее длинную прямую цепь, 3—40 нитрила (I) акриловой или метакриловой к-ты, 2—5 ненасыщ. одноосновной к-ты (акриловая, метакриловая, коричневая, α-фенилакриловая или кротоновая) и 60—25 винилового производного ароматич. углеводорода (II) (стирол, α-метилстирол, п-хлорстирол, винилнафталин и др.). Предпочтительный состав ЧС: 40 2-этилгексил-акрилата, 52 стирола, 6 нитрила акриловой к-ты и 2 метакриловой к-ты. Для получения ЧС проводят сначала частичную полимеризацию I с полутора — трехкратным кол-вом II, затем добавляют остальные компоненты и полностью проводят р-цию сополимеризации. Для защиты пористых поверхностей их покрывают подслоем, из пигментированного латекса ЧС, модифицированного маслом, а затем наносят верхний слой из пигментированного латекса ЧС, не модифицированного маслом. Покрытия наносят обычными способами, напр. кистью, распылением, валиками и т. д.

Б. Шемякин

**5П291. Способ обработки пигментов, изготовленных из отходов.** Lvoňský Cyril, Trdlica Antonín. Způsob úpravy pigmentů připravených z odpadních produktů. Чехосл. пат. 89141, 15.03.59.—Способ обработки пигментов, изготовленных из отходов свиногого произ-ва и отходов, содержащих соединения железа, отличается тем, что в отходы до и после (или только после) их обжига добавляют карбонат (или гидроксид) Ва, который химически связывает растворимые в воде и обладающие в растворенном состоянии корродирующим действием соли. Кол-во вводимых после обжига соединений Ва соответствует одно-двукратно-му кол-ву солей, содержащихся в прокаленном пигменте. Метод отличается простотой и обеспечивает получение пигментов для высококачественных покрытий.

З. Смелый

**5П292. Нефлокулирующие пигменты на основе фталоцианинов металлов.** Meyer Roland Otto. Nonfloculating metal phthalocyanine pigments. [Chemetron Corp.]. Пат. США 2902384, 1.09.59.—Пигментные составы (ПС) на основе фталоцианинов металлов, в частности фталоцианинов меди (I), не флокулирующие в лакокрасочных системах, содержат в качестве ингибитора флокуляции 5—25% (от веса ПС) нерастворимой соли (предпочтительно бариевой или кальциевой) моно-, ди- или полисульфокислот I и 0,5—10% (от веса ПС) алюминийной соли органич. ароматич. к-ты, содержащей 7—10 атомов С (напр., бензоат алюминия). Желательно в ПС вводить 1—5% нерастворимой соли смоляных к-т (напр., резинат алюминия). Пример. (в вес. ч.). ПС получают смешением 420 (сухого в-ва) фильтпрессных лепешек синего I, 46,5 (сухого в-ва) фильтпрессных лепешек дисульфокислоты I, 9,25 натриевой соли карбоксилированного полиакрилатного диспергирующего агента (напр., Tamol 731), 37,5 капи-фоли, добавляемой в виде ее р-ра в водн. р-ре шело-чи, 24,5 бензоата натрия, 50 гидратированного сульфата алюминия и 15 хлористого бария. Смесь промывают водой (для удаления растворимых в-в), высушивают и используют полученный ПС либо непосредственно при изготовлении лакокрасочных материалов «флаши» процессом, либо, предварительно придав ему способ-ность диспергироваться в воде, используют для полу-чения водно-суспензионных красок.

Б. Шемякин

**5П293. Способ производства высокоглянцевых лакокрасочных составов, содержащих модифицированную ароматический углеводород — альдегидную смолу, пигмент и третичный амин.** Spencer Albert B. High gloss paint composition comprising a modified aromatic hydrocarbon — aldehyde resin, a pigment, and a tertiary amine, and process of making same. [General Electric Co.]. Пат. США 2890192, 9.06.59.—Для увеличения глянца высокопигментированных красок, содержащих

в качестве пленкообразующих в-в сополимеры эпоксидных смол (I) с продуктами конденсации (II) ароматич. углеводородов с альдегидами, или сополимеры II с метилфенольными эфирами (III) общих ф-л 2,4,6-(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OR, 2,4-(или 2,6)-(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OR или 2-(или 4)-(CH<sub>2</sub>OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OR (R — насыщ. или ненасыщ. али-фатич. углеводородный радикал), или смеси вышеука-занных сополимеров, или смеси I с III, в краску вво-дят 3—5% (от веса пленкообразующего в-ва) третично-го амина, напр., пиридина или триэтил-(или бутил-, пропил-, этанол)-амина. Пример. (в вес. ч.). Для сравнения эффективности действия амина испытаны на глянец покрытия, полученные на основе красок, отличающихся только содержанием амина (0, 1, 3, 3,5, 5, 6, 7, 8 и 9%). Для получения краски перетирали 24 часа в галечной мельнице 240 двуокиси титана, 150 60%-ного р-ра сополимера ксилолформальдегидной и эпоксидной смол, 45 диэтанового спирта (IV) и 45 ксилола. Затем добавляли 100 IV, 100 ксилола, 250 того же р-ра сополимера, 2,4 75%-ной фосфорной к-ты, 60 бутилированной меламиноформальдегидной смолы и триэтаноламин. Полученную краску разбавляли до вяз-кости 35 сек. (по воронке Zahn'a № 2), применяя смесь IV с ксилолом (1:1). Краску наносили распылением на стальные панели, высушивали 12—15 мин. при 200° и определяли значение глянца. Результаты испытаний показали, что оптимальное кол-во добавляемого ами-на находится в пределах 3—5%.

Б. Шемякин

**5П294. Усовершенствование метода и аппарата для приготовления суспензий или эмульсий с улучшенной стабильностью.** Pautard Frederick George Edward. Improvements in or relating to a method of and apparatus for preparing of improving the stability of suspensions or emulsions. [Torrance and Sons Ltd]. Англ. пат. 804317, 12.11.58.—Для улучшения стабиль-ности водн. суспензий (или эмульсий) предложено под-вергать их (при интенсивном механич. перемешива-нии) действию низковольтного переменного или пуль-сирующего тока, пропускаемого между одной или бо-лее парами противоположно контактирующих или по-ти соприкасающихся полупроводниковых или уголь-ных электродов. Один из электродов или оба могут быть вращающимися (в виде мешалок). Аппарат мож-ет охлаждаться циркулирующей холодной жидко-стью. Приведены схемы аппарата и их описание. При-мер (в объемн. ч.). Для приготовления водн. эмуль-сионной краски с повышенным содержанием твердых в-в в простой высокоскоростной мешалке загружают смесь поливинилацетатной эмульсии, содержащей 1 во-ды и 5 поливинилацетата, и 1 частично диспергирован-ного в воде пигмента двуокиси титана. Зазор между концами лопастей мешалки и стенками аппарата со-ставляет ~0,13 мм. Аппарат соединяется с нейтр. фа-зой, а вал (изолированный от мотора), вращающийся со скоростью 3000 об/мин, соединяется с фазовой ли-нией переменного (50 гц) тока. Через загруженную смесь пропускают ток 10 а при потенциале системы 170 в и через 20 мин. получают эмульсию удовлетво-рительного качества.

Б. Шемякин

**5П295. Способ упаковки и хранения лаков и красок под защитным газом.** Novák Josef. Způsob balení a uchovávání nátěrových hmot pod ochranným plynem. Чехосл. пат. 89554, 15.04.59.—Способ упаковки и хранения лакокрасочных составов в атмосфере защит-ного газа отличается тем, что для удаления воздуха используют твердую углекислоту. Предлагаемый ме-тод устраняет образование поверхностной пленки на лакокрасочных составах при хранении.

З. Смелый

**5П296. Огнестойкие покрытия.** Киёмидзу Хи-роси, Мука и Хироси. [Кабусики кайса, Нихон ору-гана сёкай]. Японск. пат. 2986, 20.05.57.—В состав покрытия входят (в %) 45 полимеризованного льняного масла, 30 эфира капифоли, 1 нафтената Pb, 9 уайт-спита и 15 смеси хлоргидрата слабоосновной новообмеп-

ной смолы и  $\text{NH}_4$ -соли слабокислой ионообменной смолы.

**5П297.** Состав стекловидной цветной эмали. Hoffman Lewis C. Vitreous enamel coloring composition. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2892734, 30.06.59.—Новая декоративная стекловидная цветная эмаль, предназначенная для многократной, быстро следующей одна за другой без сушки предыдущего цветного покрытия окраски разными цветами поверхностей теплоустойчивых материалов (металл, стекло, фарфор, керамика и др.), состоит из 1—6 ч. стеклальной фритты, содержащей неорганич. пигмент, диспергированной в 1 ч. жидкого пленкообразующего в-ва, представляющего собой смесь диизоцианата с полиэфиром (простой, сложный или глицидный полиэфир двухатомного спирта), стабильного при 20° в течение  $\geq 3$  час. и отверждающегося в течение  $\leq 3$  мин. под действием воды, аммиака и диаминов, в которых атомы азота разделены менее, чем шестью атомами углерода. После нанесения с помощью трафаретных сеток эмалевые покрытия отжигают, в результате чего связующее разрушается, а на поверхности образуется глянцевая прозрачная эмаль. Пример (в вес. ч.). К 7 полиуретана, полученного взаимодействием 1731 политетраметилевого эфира гликоля (мол. в.  $\sim 3000$ ) с  $\sim 3$  воды и 230 2,4-толуилдиизоцианата, добавляют 7 ди-*n*-бутилфталата, 6 тетрагидрофталина и 74 пигментной смеси, содержащей 10% неорганич. пигмента желаемого цвета и 90% стеклальной фритты, составленной (в %) из 56,9 PbO; 27,1 SiO<sub>2</sub>; 0,8 TiO<sub>2</sub>; 3,8 Na<sub>2</sub>O; 5,5 BaO<sub>2</sub>; 1,7 ZnO и 4,2 ZrO<sub>2</sub>. Смесь перемалывают на вальковой мельнице до полного смешивания всех компонентов, затем при помощи трафаретной сетки наносят эмаль на изделия, продвигающиеся на конвейере, и в зоне распыления на них напыляют состав, содержащий 40 этилендиамина и 60 воды, после чего они поступают в печь для отжига. Б. Шемякин

**5П298.** Пигментные дисперсии. Katz Leon, Furerst Adolph, Brouillard Robert E. Pigment dispersions. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2907670, 6.10.59.—Предложены дисперсии пигментов (ДП), обеспечивающие получение лакокрасочных материалов, в которых отсутствует тенденция пигментов к флокуляции, агрегированию и агломерированию. Особенно пригодны эти ДП для получения латексных красок с использованием неионогенных диспергирующих агентов (НДА). ДП получают смешением при 60—100° (предпочтительно 90°) пигментов (взятых в виде пыли или фильтпресовых лепешек) (П) с НДА общей ф-лы  $\text{R}[(\text{—CH}_2\text{R}'\text{—CH}_2\text{R}'\text{—O})_x\text{N}]_n$ , где R — остаток органич. гидрофильного соединения, имеющего не менее одного активного Н, напр., одно- или многоатомного спирта, алкил- или бисалкилфенола и др., R' = Н или низший алкил,  $x = 6\text{—}100$ , а  $n = 1\text{—}4$ . Максим. соотношение П и НДА 1:1, но предпочтительны соотношения 2:1—3:1. После образования двухфазной системы воду декантируют и продолжают перемешивание до тех пор, пока размер пигментных частиц не достигнет 0,1—2 м (обычно 1—16 час). К полученной массе добавляют воду в кол-ве, достаточном для образования текучей пасты. Метод предпочтителен для фталацианиновых П. Пример. 150 ч. фталацианина меди в виде 25%-ой фильтпресовой лепешки и 50 ч. оксидэтилированного понилфенола загружают в смеситель Вернер — Пфлейдере и смешивают при 100° до образования двухфазной системы. Воду декантируют и размешивают массу еще 5 час., после чего добавляют воду небольшими частями до получения текучей пасты. Полученная ДП содержит пигмент с размером частиц от 0,4 до 1 м (в основном  $< 0,8$  м). При введении ДП в бутадienstирольный латекс получают латексные краски, обладающие высокой красящей способностью и не флокулирующие при хранении. Б. Шемякин

**5П299.** Способ получения покрывных красок для кожи. Жулин А. П., Гольдштейн В. А., Паникова А. С., Садовников Н. Л., Линтварева З. С., Кацнельсон С. И., Архангельская А. П., Шапиро А. Е. Авт. св. СССР 127345, 25.03.60.—С целью повышения качества покрывных красок для кожи на основе эмульсий метакрилатной смолы, казеина и санитетич. каучука, последний предлагается вводить в краску в виде хлоропренового и СВХ латексов вместе с глифталевой смолой, модифицированной касторовым маслом, и с поливинилловым спиртом. В состав пленкообразующих можно также вводить шеллак; хлоропреновый латекс можно заменить эмульсией полиизобулена. Глифталевую смолу получают нагреванием смеси (в вес. ч.) 15 фталевого ангидрида, 10 глицерина и 30 касторового масла при 210—220° до получения смолы с кислотным числом 12—16 (по Гарнеру) и т. капл. 30—40° (по Уббелюде). Пример. Готовят конц. смесь состава (в %): латекс СВХ 9,5, поливинилловый спирт 0,5, хлоропреновый латекс (шарит) 8,0, глифталевая смола 20, казеин кислотный 5,0, NH<sub>3</sub> (25%-ный) 0,75, фенол 0,5, ализариновое масло 1,5, триэтилглицерин 1,5, препарат ОП-7 0,1, пигменты 16,2—20, вода 54,45—30,85. Полученный концентрат смешивают с эмульсией метакриловой смолы в весовых отношениях 1:1—1:3 и с водой до уд. в. 1,1—1,05. Полученный рабочий р-р наносят на кожу обычным способом. Э. Т.

**5П300.** Способ получения полимеров или сополимеров вещества, высыхающих под влиянием кислорода. Kaufmann Hans. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten unter Verwendung von unter dem Einfluß von Sauerstoff trocknenden Substanzen. Швейц. пат. 320323, 15.05.57.—Вещества, высыхающие под влиянием O<sub>2</sub>, в частности высыхающие масла, содержащие значительные кол-ва сопряженных двойных связей, полимеризуют (одни или в смеси с другими) ненасыщ. органич. соединениями, напр., стиролом) в присутствии 0,01—0,06% порфиразинов, напр. фталацианинов металлов или октафенилпорфиразинов. Применение указанных в-в в качестве катализаторов позволяет проводить полимеризацию при более низких чем обычно т-рах и тем самым исключает опасность перегрева и желатинизации. Катализатор может быть использован в виде р-ра. Желательно в реакционную смесь вводить небольшое кол-во органич. в-в основного характера. Пример. Сырое древесное масло нагревают при 180—200° в присутствии 0,01% фталацианина Fe (I), взятого в виде р-ра, содержащего 1 ч. 1,10 ч. анилина и 100 ч. бензола. Полученное масло высыхает в течение 45 мин. М. Альбах

**5П301.** Смесь пропиленкарбоната и ароматического углеводорода как растворитель для виниловых смол. Roeser Gerald P. Combined propylene carbonate and aromatic hydrocarbon solution of a vinyl Resin. [American-Marietta Co.]. Пат. США 2850470, 2.09.58.—Новый р-ритель (НР) для сополимеров (С) винилхлорида (90%) с винилацетатом ( $> 10\%$ ) содержит (в вес. %) 9—75 пропиленкарбоната (I) и 25—91 ароматического углеводорода (бзл., толуол, ксилол или их смеси). Увеличение содержания I повышает растворяющую способность НР, но в чистом I С только набухают. Аналогичные смеси, содержащие вместо I циклогексанол, изофорон или метилэтилкетон, обладают меньшей растворяющей способностью. Р-ры С в НР могут использоваться для получения защитных покрытий. С. Барт

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* и рефераты: Синтез лакового сырья 5П110, 5П124, 5П171, 5П172. Синтетические смолы для лаков и покрытий: 5П176, 5П188, 5П140, 5П145, 5П148, 5П133, 5П165. Защита от коррозии лакокрасочными покрытиями 5И3, 5И4, 5И5, 5И6, 5И84, 5И91, 5И99, 5И100.

5И103, ности перед аминон бумага, хлорон. Работы 5Д188. в поли стирол тикорл Меры Матери ров 5И

КАУ

5П3 ФПРК gume P/P-33 5П3 сокопо ленно dergel rie. (нем. пром-

5П3 латекс tirati latex. 98 (а) турал том з Trans НЛ > ния Н Г, уе пост приис метр разм зите: опре разм могу сдно левы луче и ра мате Г сое ние цию небли вели разм НЛ В на тем

5П

зине b e c Agee вли лен

5И103, 5И104, 5И105, 5И114, 5И134. Обработка поверхности перед окраской 5И80. Изоляционное покрытие перед травлением 5И96. Анализ пленкообразующих аминов 5И113. Распределительная хроматография на бумаге дикарбоновых к-т 5Д165, 5Д166. Определение хлоридной к-ты в жароустойчивой краске 5Д170. Работы по хроматографии эпоксидных соединений 5Д188. Определение ароматических пластификаторов в поливинилацетатных дисперсиях 5И5. Определение стирола в полиэфирных смолах 5П6. Метод оценки антикоррозийных свойств изоляционных покрытий 5И127. Меры предосторожности при синтезе эпоксидов 5И445. Материалы к токсикологии некоторых сложных эфиров 5И450.

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор Д. М. Сандомирский

5П302. Производство и потребление резины в ФНРЮ. Matić Vladimir. Proizvodnja i potrošnja gume u FNRJ, «Kemija u industriji», 1960, 9, № 5, P/P-33—P/P-37 (серб.-хорв.).—Обзор.

5П303. Через реконструкцию — к современным, высокопроизводительным методам в резиновой промышленности. Friedrich H. Durch Rekonstruktion zu modernen, hochproduktiven Verfahren in der Gummiindustrie. «Plaste und Kautschuk», 1959, 6, № 6, 252—255 (нем.).—О намечаемой реконструкции резиновой промышленности ГДР. См. также РРКМаш, 1960, № 13, 71835.

5П304. Определение размеров глобул натурального латекса титрованием мылом. Sekhar B. C. The soap titration method of estimating the particle size of hevea latex. «J. Rubber Res. Inst. Malaya», 1960, 16, № 2, 93—98 (англ.).—Для определения размеров глобул (Г) натурального латекса (НЛ) титровали Na-додецилсульфатом по методике Кокбейна (Cockbain E. G., I. R. I. Trans, 1952, 28, 297). Средний размер Г при хранении НЛ > 3 месяцев не меняется. С увеличением содержания  $\text{NH}_3$  в НЛ от 0 до 0,5% кол-во мыла, сорбируемого Г, увеличивается, при большем содержании остается постоянным. При изменении т-ры от 22 до 50° кажущийся диаметр Г, подсчитанный на основании титрования, изменений, увеличивается, но относительные размеры диаметров Г различных НЛ остаются приблизительно постоянными, таким образом этим методом определяют лишь относительные, а не абсолютные размеры Г. Вариации размеров Г различных клонов могут быть меньше, чем внутри различных партий одного клона. Определяли механич. устойчивость полевых НЛ различных клонов и их концентратов, полученных центрифугированием. Механич. устойчивость и размеры Г, измеренные при 22°, не связаны простой математикой, зависимость, однако большим размером Г соответствует большая устойчивость. Общее содержание N в полевом НЛ увеличивается обратно пропорционально размерам Г. Для одного и того же клона наблюдается сезонное изменение размеров Г, максим. величины Г приходятся на зимние месяцы. Измеряли размеры Г после различного времени перемешивания НЛ при скорости вращения ротора 14 000 об/мин. В начале перемешивания размеры Г не меняются, затем происходит их постепенное увеличение.

И. Пильменштейн  
5П305. Сравнение радиационного разрушения в резинах методом дифракции рентгеновских лучей. Shenberg W. E., Gevantman L. H. X-ray diffraction comparison of radiation damage in rubbers. «Rubber Age», 1960, 87, № 2, 263—271 (англ.).—Исследовали влияние различных добавок на радиационное сопротивление растянутых резин (Р) из НК при действии γ-

излучения методом дифракции рентгеновских лучей. В качестве добавок применяли: в-ва, сочетающие резонансную структуру с большим размером молекул и обладающие высокой хим. и радиационной устойчивостью (5 вес. ч.), и графит (50 вес. ч. вместо сажи), имеющий высокую радиационную стойкость. Уменьшение кристалличности растянутых резин (400%) при действии ионизирующего излучения определяли по интенсивности дифракционных пятен на рентгеновском спектрометре с определением диафрагмирования счетчиком Гейгера. Облучение на источнике  $\text{Co}^{60}$  и периодич. рентгенографич. исследования проводили в  $\text{N}_2$  при 27° до разрыва образца, что соответствовало полной потере кристалличности. Подробно описана конструкция держателя для образцов, обеспечивающая постоянное растяжение, установка для проведения рентгенографич. исследований и методики проведения опытов. Р сравнивали по относительной долговечности кристалличности, которую определяли как отношение площади под кривой зависимости пиковой интенсивности дифракционных пятен от времени облучения к площади под такой же кривой для стандартной резины. Долговечность кристалличности изменяется от 4 до 0,45 для различных добавок, причем первоначальное сопротивление разрыву и относительное удлинение для всех резин были примерно одинаковы. Добавки могут значительно увеличивать Р, наибольшее увеличение получено с N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилдиаминном. Другие добавки оказывают меньшее влияние или уменьшают радиационное сопротивление.

Н. Краснощекова  
5П306. Исследование процессов, протекающих в вулканизатах под действием азотной кислоты. Повостовская А. Ф., Салимов М. А. «Вестн. Моск. ун-та. Химия», 1960, № 3, 24—30.—Методом ИК-спектроскопии исследовали действие  $\text{HNO}_3$  (25 и 50%) при 25 и 80° на термовулканизат СКБ (I), СКБ-30 (II), серный вулканизат СКБ (III) и рентгеновский вулканизат СКБ-30 (IV). При действии  $\text{HNO}_3$  на исследованные вулканизаты протекают два процесса — нитрование и окисление. Оба процесса интенсифицируются при увеличении конц-ии к-ты и повышении т-ры. Указанные процессы вызывают глубокие изменения в структуре вулканизата, приводящие к полной потере прочности. При нитровании основным процессом является структурирование, при окислении — деструкция. По кислотостойкости вулканизаты располагаются в ряд: II > III > I > IV.

Н. Павлов  
5П307. Опытное производство натрий-бутадиенового каучука. «Хуасюэ гунье, Нуахуэ гонгье», 1960, № 4, 5—8 (кит.).—Приведена принципиальная схема малой установки для получения Na-бутадиенового каучука с синтезом бутадиена путем каталитич. превращения этилового спирта и технич. характеристика входящих в систему установки спиртаппарата, центрального перегревателя, контактной печи, абсорбера, десорбера, котла для полимеризации, конденсаторов, отгонных, ректификационных и промывных колонн, вакуум-насоса, воздухоудвки и насосов. Приведены рекомендуемые режим и условия процессов.

А. Зонятаг  
5П308. Экспериментальное производство натрий-бутадиенового каучука на Циндаоском химическом заводе. Цай Бай-фу. «Хуасюэ гунье, Нуахуэ гонгье», 1960, № 4, 9—13 (кит.).—Эксплуатационное испытание малой установки для произ-ва Na-бутадиенового каучука показало возможность уменьшения повышенного расхода спирта, в основном вызываемого потерями бутадиена при десорбции и промывке, а также сравнительно низким коэф. полимеризации. С этой целью следует рационализировать конструкцию контактной печи, чтобы нагревание контактных реторт было равномерным, улучшить систему активации и регенерации катализатора и регулирование т-ры р-ции контак-



тирования. Для повышения концентрации бутадиена в контактных газах следует применять более низкое давление, сократить продолжительность контактирования и понизить т-ру абсорбента до  $-30^\circ$ . Для уменьшения потерь бутадиена устранить утечку газа и улучшить улавливающую систему для извлечения бутадиена из несконденсировавшегося газа. А. Зонитар

**5П309.** Расчет установки для производства натрий-бутадиенового каучука производительностью 50 т/год. Хэ Цин-а. «Хуасюэ гуянь, Ниахуэ гонгуэ», 1960, № 4, 14—19 (кит.).—Приведен расчет кол-ва потребных материалов и стоимости строительства здания и установки для произ-ва Na-бутадиенового каучука мощностью 50 т/год. Расчетный расход на 1 т каучука 4,1 т 85%-ного спирта и 5 кг Na. Приведены список оборудования, необходимого для указанной установки, технич. характеристики и рекомендуемый режим работы отдельных агрегатов и машин. А. Зонитар

**5П310.** О фракционном составе синтетического каучука «наирит». Сообщение 3. Влияние дозирования тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам Е) на фракционный состав «наирита». Зурабян С. И., Карапетян Н. Г., Любимова А. Н. «Айкакан ССР Гитутюннери Академиан текеагир. Кимиаган гитутюннер, Изв. АН АрмССР. Хим. н.», 1959, 12, № 4, 241—247 (рез. арм.).—Исследовали фракционный состав образцов наирита, содержащих 1, 1,5, 2 и 2,5% тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам Е) (I). Фракционные составы образцов, содержащих 1 и 1,5% I, близки между собой и резко отличаются от фракционного состава сходных между собой образцов с 2 и 2,5% I, диапазон весов при меньших дозировках I значительно шире, что обуславливает различие коэф. полидисперсности. Изменения фракционного состава, обусловленные различием в дозировках I от 1 до 2%, приводят к пропорциональному увеличению пластичности (0,33—0,61 после 10 мин. вальцевания), дальнейшее увеличение содержания I до 2,5% замедляет рост пластичности. Минимально необходимая дозировка I, обеспечивающая полное цел. созревание и достаточную скорость механич. пластикации, составляет  $\sim 2\%$ . При введении I следует также учитывать его кол-во, необходимое для стабилизации наирита при хранении и переработке. Растворимый каучук получается при  $\sim 1,5\%$  I. Сообщение 2 см. РЖХим, 1960, № 15, 63714. А. Борщевская

**5П311.** К вопросу производства бутадиенстирольных маслорастворимых каучуков. Богуславский Д. Б., Бородушкин Х. П., Галыбин Г. М., Лазарянц Э. Г., Шилова Е. А., Цайлингольд В. Л., Эпштейн В. Г., Юрьева А. К. «Каучук и резина», 1959, № 5, 10—15

**5П312.** Бутадиенстирольные каучуки в США и Канаде. Available dry styrene-butadiene rubbers (SBR) — United States and Canada, «Rubber World», 1960, 142, № 5, 107—112 (англ.).—Таблица 160 сортов бутадиенстирольных каучуков с учетом изменений, происшедших с июня 1959 г. Таблицы принятых сокращений обозначений сортов и ингредиентов каучука, а также фирм-изготовителей. М. Лурье

**5П313.** Пути повышения экономичности производства синтетического каучука в Японии. Kawaaki K., Noll H. D., Logwinuk A. K. How Japan fills synthetic rubber needs. «Petrol. Refiner», 1959, 38, № 10, 111—114 (англ.).—Рассмотрены пути повышения экономичности произ-ва бутадиенстирольного каучука низкотемпературной полимеризации в Японии. Предложены наиболее экономичные для Японии технич. процессы произ-ва бутадиена (способ Гудри). Л. Золотаревская

**5П314.** Синтетические каучуки для изоляции. 6. Силиконовый и другие каучуки. Penn W. S. Synthetic rubbers in cables. 6. Silicone rubbers and miscellaneous types. «Rubber J. and Internat. Plast.», 1959,

137, № 7, 242, 244, 246 (англ.).—Обзор возможного применения в кабельной пром-сти силиконового каучука, хайпалона, вайтона А, хлорированного бутилкаучука, бутадиеннитрильного каучука и его смесей с поливинилхлоридом. Для всех указанных эластомеров описаны характерные вулканизирующие группы и наполнители, особенности смещения и вулканизации, физ. мех. и электрич. свойства и теплостойкость. Изоляционные несущие изделия, работающих длительное время при т-рах до  $100-120^\circ$ , рекомендуют готовить из хайпалона, до  $150-200^\circ$  из силиконового каучука и  $>200^\circ$  из вайтона А или его смесей с политетрафторэтиленом. Силиконовый каучук стоек к действию воды и пара, но изоляцию из него необходимо защищать от действия р-рителей. Сообщение 5 см. РЖХим, 1961, 1П302. А. Донцов

**5П315.** Формование упругих полиуретановых пен. Knox R. E., Touhey W. J. Molding of resilient urethane foams. «Rubber World», 1959, 140, № 5, 711—716 (англ.).

**5П316.** Каучукоподобные свойства сополимеров этилена с пропиленом. Natta Giulio, Crespi Giovanni. Elastomeric properties of ethylene-propylene copolymers. «Rubber Age», 1960, 87, № 3, 459—461 (англ.).—Изучение свойств полученных сополимеров (С) этилена (I) и пропилена, не содержащих кристаллич. фазы, показало, что по своим свойствам они наиболее близко стоят к НК из всех известных эластомеров. Полученный материал не является смесью полимеров I и пропилена, а является их С, что видно из диаграмм растяжения. По эластичности С превосходят бутадиенстирольные каучуки и с увеличением в них процента I расширяется область их рабочих т-р. С, содержащие  $>45\%$  I, сохраняют каучукоподобные свойства при т-рах ниже  $-40^\circ$ . Изучены физ. свойства поперечно-сшитых С при применении различных структурирующих агентов (органич. перекиси) и определено набухание в бензоле при  $25^\circ$  как функция кол-ва поперечных связей. Свойства поперечно-сшитых С находятся в хорошем соответствии со статистич. теорией эластичности каучука. Е. Замбровская

**5П317.** Эластомеры из хлорсульфированных полимеров и сополимеров  $\alpha$ -олефинов. Natta G., Crespi G., Bruzzzone M. Elastomeri da polimeri e copolimeri clorosolfonati delle  $\alpha$ -olefine. «Chimica e industria», 1960, 42, № 5, 463—467 (итал.; рез. франц. англ., нем.).—В результате исследования продуктов хлорсульфирования и последующей вулканизации ряда атактич. поли- $\alpha$ -олефинов [продукты из полипропилена (I), полибутен-I (II), полипентен-I, полигексен-I (III)] и сополимеров: этилена с пропиленом (IV) и этилена с бутеном (V) найдено, что по сравнению с полиэтиленом (VI) требуется введение значительно меньшего суммарного кол-ва Cl и S, чем в VI [Cl в сульфохлорированном VI (VII) 27—34%], чтобы превратить эти полимеры в вулканизирующиеся эластомеры. VI с содержанием 4,6% Cl и 1,3 S имеет сопротивление разрыву  $84 \text{ кг/см}^2$ , относительное удлинение 500%, модуль (200%)  $36 \text{ кг/см}^2$ , при содержании 5,7 Cl и 1,5 S соответственно  $170 \text{ кг/см}^2$ , 420%,  $74 \text{ кг/см}^2$ , при дальнейшем повышении содержания Cl и S эластич. свойства еще больше ухудшаются. У II с 5% Cl и 1,6% S модуль (200%)  $26 \text{ кг/см}^2$  с 3,4% Cl и 1,2% S  $10 \text{ кг/см}^2$ , у IV с 4,4% Cl и 1,03% S  $39 \text{ кг/см}^2$ . Обратная (эластич.) часть удлинения (%) при  $20^\circ$ , при  $90^\circ$  и морозостойкость (т-ра миним. величины эластич. удлинения) у I 22; 50;  $+5^\circ$ ; у III 36; 74;  $-20^\circ$ ; у VI 61; 75;  $-35^\circ$ ; у V 67; 80;  $-50^\circ$ . Эластич. свойства этих продуктов выше, чем у VII, благодаря меньшему содержанию в них полярных групп. Модуль упругости уменьшается и эластич. часть удлинения увеличивается с увеличением длины цепи парафинового углеводорода (от I к III). Сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами обладают лучшими эластич. свойствами, чем соответ-

ствующий при низких температурах, сульфированном до 40 м, даже без

5П316.

Yu Pa o  
нцияжско  
Collect. P.  
(кит.).—Д  
лучения  
Тююк А  
с полису  
менением  
нии до 4  
добавляю  
68° и пос  
70  $\pm 2^\circ$ , с  
ние 30 м  
мывают  
или  $\text{CH}_3$   
90—100 м  
шении I  
творител  
конденса  
трудните  
зиповой  
фенилгуа  
ZnO 10,  
0,5—1.

5П319.

новых см  
пол. ин-т  
логию п  
методом  
давления  
быстро  
предвари

5П320.

си на ос  
ками, Н  
Р. И., И  
21—23.  
характер  
ни их н  
ная) и  
мазут) п  
деформи  
действие  
между д  
стояной  
теристик  
мягчитель  
лени на  
пластич.  
связанн  
ствием,  
формаци  
дозировк  
модули

5П321.

вой сме  
перемен  
А. А., М  
вий. Тех  
5П322.  
чука. Ш  
аметрич  
Бао-г  
1959, 3,  
яду пла

42 Хими

ствующие полимеры  $\alpha$ -олефинов (VIII), в особенности при низких т-рах. Соприятие разрыву у VIII хлорсульфированных и вулканизованных окислами металлов 40 мин. при 150° достигает высокой величины даже без усиления активными наполнителями.

Л. Песин

5П318. Получение тиколола А. Hsu Han-Sun, Yu Pao-Shang. «Чжунго кэсюэюань инюу хуасюэ яньбяоюэ цзякэнь. Тр. Ин-та прикл. химии АН Китая, Collect. Papers Inst. Appl. Chem.», 1960, № 4, 110—116 (кит.).—Приведена рецептура и описаны условия получения исходных продуктов и синтеза тиколола А. Тиколол А получают поликонденсацией дихлорэтана (I) с полисульфидом Na (II) в водн. р-ре щелочи с применением  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . В нагретый при перемешивании до 40° р-р II вводят 50%-ный водн. р-р  $MgCl_2$  и добавляют NaOH (2—3 г/1 моль I), доводят т-ру до 68° и постепенно добавляют I, регулируя т-ру при 70 ± 2°, с последующим перемешиванием в продолжение 30 мин. Полученную дисперсию тиколола А промывают декантацией водой и коагулируют разб. HCl или  $CH_3COOH$ . Вулканизуют 50 мин. при 141° и давл. 90—100 или 120 кг/см<sup>2</sup>. Полученный при мол. соотношении I:II = 1,2:1 или 1,5:1 поликонденсат удовлетворительно вулканизуется, вулканизация же поликонденсатов, полученных при меньшем кол-ве II, затруднительна. Рекомендуется следующий рецепт резиновой смеси (вес. ч.): тиколол А 100, НК 5—10, дифенилгуанидин 0,25, тетраметилтиурамдисульфид 0,10, ZnO 10, канальная газовая сажа 25, стеариновая к-та 0,5—1.

А. Зоннтаг

5П319. Некоторые реологические свойства резиновых смесей. Барш К. Н., «Научн. тр. Моск. техн. ин-т легкой пром-сти», 1958, сб. 11, 46—55.—Реологию подоплавленных резиновых смесей исследовали методом продавливания через насадки при различных давлениях и т-рах. При 40—50° скорость истечения быстро возрастает; при переработке рекомендуется предварительно нагревать смеси до этих температур.

Э. Т.

5П320. О связи между наполнением резиновой смеси на основе СКБ и ее упруго-вязкими характеристиками. Нусинов М. Д., Позин А. А., Основат Р. И., Ильин Н. С. «Каучук и резина», 1960, № 5, 21—23.—Для исследования зависимости упруго-вязких характеристик резиновых смесей из СКБ-60 от степени их наполнения сажами (газовая, ламповая, печная) и мягчителями (вазелиновое масло, озокерит, мазу) применяли прибор и методику лабор. оценки деформируемости смеси при продавливании их под действием постоянного давления в кольцевой зазор между двумя коаксиальными цилиндрами при постоянной т-ре испытания. Значения указанных характеристик с увеличением дозировки сажи возрастают, мягчителей — уменьшаются. По мере увеличения степени наполнения наиболее существенно изменяются пластич. вязкость и модуль мгновенной упругости, связанные в основном с межмолекулярным взаимодействием, характеристики запаздывающей упругой деформации изменяются незначительно. При увеличении дозировки активной газовой сажи резко возрастают модули и вязкости запаздывающей упругости.

Р. Основат

5П321. Заполнение кольцевых пресс-форм резиновой смесью под действием высоких постоянных и переменных давлений. Нусинов М. Д., Позин А. А., Майзель М. М. «Изв. высш. учеб. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1959, № 4, 69—84.

5П322. Вязко-упругие свойства натурального каучука. III. Зависимость между пластичностью и вискозиметрическим средним молекулярным весом. Цзянь Бао-гун, Цзянь Цзя-цзи. «Гаофэнцзы тунсюнь», 1959, 3, № 5, 289—290 (кит.).—Исследовали связь между пластичностью вальцованного каучука (консисто-

метр Геплера) и вязкостью его р-ров. Для определения среднего вискозиметрич. мол. веса НК применили формулу  $M_n = 1,49 \times 10^6 (1,08 - P)^2$ , где  $P$  — пластичность по Вильямсу.

А. Зоннтаг

5П323. Стойкость и прочность высокополимеров как функция температуры. Späth W. Résistance et ténacité des hauts polymères en fonction de la température. «Gummi und Asbest», 1958, 11, № 3, 141—146 (франц.).

5П324. Исследование миграции масла. Kadlec Frank, Thoman Ray. Oil migration study. «Rubber World», 1960, 142, № 5, 97—103 (англ.).—Миграцию масла из одной резиновой смеси (донора) в другую (акцептора) определяли при наблюдении их под УФ-светом и по ацетоновому экстракту. Смеси готовили в лабор. резиносмесителе, каландровали и затем хранили в темном шкафу, в воздушном термостате при 55° или на полевом стенде. Смесь с большим содержанием масла обычно была сажевой, с меньшим — белой. Миграцию изучали как с невулканизованными, так и с вулканизованными смесями. Из 14 обычно применяемых мягчителей только три (сосновая смола, диоктилсебацинаты и асфальтены) не люминесцируют под УФ-светом. На фотографии мигрировавшее масло проявляется в виде светлой полосы вдоль границы соприкосновения смесей. При совместной вулканизации двух смесей масло сразу проникает на определенную глубину в соседнюю смесь. При дальнейшем хранении ширина флуоресцирующей полосы масла увеличивается. Миграция масел из невулканизованной смеси при ~20° происходит гораздо медленнее, чем при вулканизации или тепловом старении. Замена части НК в акцепторной смеси на нитрильный или саже-масляный бутадиенстирольный каучук не уменьшает миграции масла в вулканизованных и невулканизованных смесях. При полной замене НК в акцепторной смеси величина миграции масла понижается по следующему ряду: НК, бутадиенстирольный каучук, неопрен GN, нитрильный каучук, хлорбутил-каучук. Применение люминесцентного метода ограничивается несажескими смесями и люминесцирующими пластификаторами.

Г. Часовщиков

5П325. Свойства усиленных алюминатно-нитрильных каучуков. Швецов В. А., Новиков А. С., Писаренко А. П. «Каучук и резина», 1960, № 4, 12—17.—Нитрильные каучуки СКН-18 и СКН-26 усиливали, вводя в латекс  $Al_2(OH)_{21} \cdot SO_4$  (I). Введение I в латекс давало больший усиливающий эффект по сравнению с введением его на вальцах. I резко снижает пластичность смесей, увеличивает сопротивление разрыву до 200 кг/см<sup>2</sup> и выше и увеличивает относительное удлинение до 1000% при больших наполнениях ( $\leq 80\%$ ), оптимальное наполнение ~60%. Приведены физ.-мех. свойства при различных т-рах и их изменение при старении и хранении. Резины с I обладают более высокой устойчивостью к старению, чем резины с канальной сажей. Структурирующее действие I объясняют высокой дисперсностью, хорошим распределением наполнителя в массе каучука и способностью I давать с каучуком связи адсорбционного типа. Порошок I имеет кристаллич. строение и крупную дисперсность, при введении в каучуки на вальцах не дает цепочечных структур и не дает значительного усиления. Содержание групп  $SO_4$  не оказывает влияния на усиливающую способность I при введении в латекс.

Г. Лучейкин

5П326. Наполнители для резин и пластиков. Musgrave C. Rubber and plastics pigments. «Rubber and Plast. Age», 1959, 40, № 6, 605 (англ.).

5П327. Боргидрид — основной порообразователь. Wade Robert C. Borohydride — based blowing agent. «Industr. and Engng Chem.», 1960, 52, № 1, 20—21 (англ.).—Описано применение  $NaBH_4$  и  $KBH_4$  в каче-

стве порообразователей при изготовлении пористых эластомеров, в частности губчатой резины. В. Б.

5П328. Исследование вулканизатов, наполненных продуктами глубокого размола древесины. Барамбойм Н. К., Березин С. В. «Научн. тр. Моск. техн. ин-та легкой пром.-сти», 1960, сб. 16, 71—77. — При прочих равных условиях древесная мука (вибромол) хвойных пород дает более прочные вулканизаты ( $34-40 \text{ кг/см}^2$ ), чем из целлюлозы ( $25-30 \text{ кг/см}^2$ ) и лиственных деревьев (бук —  $13-25 \text{ кг/см}^2$ ). Усиление смесей из СКБ выше, чем из СКС-30. Активирование частиц в парах фурфурола и введение их в кол-ве 30% в сажевые подшошленные смеси из СКС-30 приводит к сопротивлению разрыву  $81 \text{ кг/см}^2$  при удлинении 170%.

М. Монастырская  
5П329. Производство и сбыт фактисов во Франции и в других странах Европейского общего рынка. Bignon M. La production et la vente des factices en France et dans les pays de l'O. E. C. E. «Rev. gén. caoutchouc», 1960, 37, № 6, 791, 793, 795, 797, 799, 801, 751, 753, 755 (франц. англ.; рез. нем., исп., итал.). — Обзор.

М. Лурье  
5П330. Исследование вулканизации каучука методом радиоактивных изотопов и инфракрасных спектров. Блох Г. А. В сб. «Вулканизация резин, изделий», Ярославль, 1960, 114—131. — Обзорная статья. Библ. 49 назв.

Н. Павлов  
5П331. Исследование взаимодействия каучука с серой и кислородом с помощью инфракрасных спектров поглощения. Клаузен Н. А., Догадкин Б. А. В сб. «Вулканизация резин, изделий», Ярославль, 1960, 132—138. — Предложена методика раздельного определения неопределенности каучука по группам 1,4 и 1,2 в процессе вулканизации. Взаимодействие каучука с S идет главным образом за счет связей 1,4. Уменьшение связей 1,2 составляет 1—2%. Неопределенность вначале мала, затем резко уменьшается, не соответствуя кол-ву присоединившейся S, и далее уменьшается менее резко. Длительное (3 часа) прогревание вулканизата приводит к накоплению O-содержащих групп ( $>C=O$ ,  $-OH$ ,  $>C-O-C<$ ). В период образования нормального вулканизата (каучук с неозоном D) ИК-спектры не обнаруживают присоединения O. Отмеченное окисление в основном идет за счет групп 1,4.

Н. Павлов  
5П332. Вулканизация как статистическая задача. Späth W. Die Vulkanisation als statistisches Problem. «Gummi und Asbest», 1959, 12, № 10, 706, 708, 710, 712; № 11, 792, 794, 796, 798, 800 (нем.).

5П333. Исследование активности антиоксидантов по изотопному эффекту с дейтерием. Shelton J. Reid, McDonel E. T., Crano John C. A study of the deuterium isotope effect in antioxidant activity. «J. Polymer Sci.», 1960, 42, № 140, 289—298 (англ.; рез. франц., нем.). — Замечая подвижный H в молекулах антиоксидантов (A), изучали изотопный эффект по кинетич. кривым окисления бутадиевтирольного каучука для выяснения механизма защитного действия A. Обмен H на D в 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфеноле и N-фенил-2-нафтиламин (I) проходит количественно при встряхивании  $<1$  часа при  $\sim 20^\circ$  р-ра A в органич. р-рителе с избытком  $D_2O$ . Напр., 0,1 моля дифениламина (II) помещали в смесь 50 мл сухого гептана и 20 мл  $D_2O$ . При т-ре нагревания смеси с обратным холодильником II растворяется в гептановом слое. Смесь умеренно нагревали 1 час с обратным холодильником, охлаждали до  $20^\circ$ , фильтровали под давлением и сушили в токе  $N_2$ . Продукт с т. пл.  $52-53^\circ$  содержал 90% дейтерие-II. Аналогично получали дейтерие-I с т. пл.  $108,2-109^\circ$ . A вводили на холодных вальцах в GRS-1000, полученный из незащищенного латекса, и образцы прессовали при  $120^\circ$  и 70 атм. Скорость окисления с 3 вес. ч. дейтерие-II (на 100 вес. ч. каучука) при  $90^\circ$  меньше, чем с II, отношение кон-

стант скорости окисления 0,78. При  $80^\circ$  скорости окисления одинаковы. При  $90^\circ$  с 1 и 2 вес. ч. II или дейтерие-II скорости окисления одинаковы в индукционном периоде, в автокатализе с II скорости окисления больше. Индукционный период больше с дейтерие-II, чем с II. При  $90^\circ$  с 3 вес. ч. дейтерие-I скорость окисления больше, чем с I (отношение констант скорости окисления-1,8), а с 5 и 7 вес. ч. соотношение обратное (отношение констант скорости окисления = 0,86). Обмен H на D при нагревании дейтерие-II в кумоле и гептане 100 час. при  $100^\circ$  не происходит. Схема р-ции окисления:  $AN + O_2 \rightarrow A^+ + HO_2^+$ ;  $A^+ + RH \rightarrow AN + R^+$ ;  $A^+ + RO_2^+ \rightarrow$  устойчивый продукт. Энергия активации второй р-ции больше, чем последней, поэтому повышение т-ры больше влияет на нее и возрастает обратный изотопный эффект. Данные по изотопному эффекту подтверждают теорию отрыва H в качестве контролирующей стадии защитного действия вторичных аминов и фенолов.

В. Шершнев

5П334. Старение резины, его исследование и предотвращение. Tomić-Mitrović Ljubica. Degradacija kaučuka, mogućnosti proučavanja i zaštita. «Zast. mater.», 1960, 8, № 2, 80—84 (сербо-хорв.). — Обзор. Библ. 15 назв.

З. Лебедева

5П335. Старение резин в бескислородной среде. Антонова Е. А., Тимофеева М. В. «Каучук и резина», 1960, № 5, 12—16. — Для определения работоспособности резин различного состава из НК, а также комбинации СКС-30 и НК в соотношении 70:30 при тепловом воздействии в отсутствие  $O_2$  исследовали старение в  $N_2$  и Ar при 7 атм и  $130^\circ$ . Определяли изменение основных физ.-мех. свойств. Образцы, практически неработоспособные через 12 час. при экспозиции в воздухе, выдерживали испытания в инертных газах в течение 72—96 час. Изменение физ.-мех. свойств происходило в основном в первые часы экспозиции за счет  $O_2$ , содержащегося в резиновых смесях. Существующие лабор. испытания образцов резин в воздушной среде не характеризуют эксплуатационные свойства массивных резиновых изделий (шин) и их следует заменять старением в инертных газах. Инертный газ следует рекомендовать в качестве рабочей среды, особенно при высоких т-рах, в тех случаях, где это возможно. Напр., камеры, поддутые при  $130^\circ$ , сохраняют работоспособность  $>210$  час., поддутые же воздухом, выходят из строя после 114 час. Золотники сохраняют герметичность шин в первом случае  $\geq 82$  час., во втором — 35 час. Инертная среда положительно влияет также на адгезионные свойства, так прочность связи резин из НК с капроновым кордом, пропитанным саже-латексной дисперсией, после старения в  $N_2$  стала больше, чем до старения, по-видимому, благодаря структурированию полимера под влиянием т-ры и образованию более прочных межмолекулярных связей. При старении на воздухе прочность связи уменьшалась.

А. Борщевская

5П336. Сокращение продолжительности контрольных сроков при тепловом старении резин. Клятея Г. С., Круцанская Д. З. «Каучук и резина», 1960, № 7, 45—48. — Исследовали старение (С) 10 серийных резин из каучуков: СКН, полихлоропрена, СКБ, СКМС-30, НК при 70, 80 и  $90^\circ$ . С оценивали по наметанию: модуля (100%), прочностных свойств (ГОСТ условно-равновесного модуля (методика НИИРП) модуля сжатия на пластометре Вильямса, по специально разработанной методике. При всех т-рах получили линейные кинетич. зависимости в координатах  $\lg$  показатель — продолжительность (t) или показатель  $\sqrt{t}$ . Исключение составили ненаполненные резины НК, где получены экстремальные кривые. Значения большинства рассчитанных (по прямым или по положению максимума) температурных коэф. близки к



теоретич. и укладываются в нормы ТУ. Разброс данных для С при 90° не превышает разброса при 70°. При переводе С с 70 на 90° рекомендуются следующие сроки: 48 час. при 90° вместо 240 час. при 70°, 30—36 час. при 90° вместо 144 час. при 70°; 20—24 час. при 90° вместо 96 час. при 70°. Для резины из НК продолжительность С при 90° следует брать меньше, чем это вытекает из обычного значения температурного коэф., а именно 16—20 час. вместо 30—36 час. (эквивалентно 144 час. при 70°).

**А. Борщевская 5П337.** Возможное автоокисление каучуковых пленок, полученных на воде. Manning J. J., Glazer J. Alleged autoxidation of spread films of rubber. «Trans and Proc. Instn Rubber Ind.», 1959, 35/6, № 5, Proceedings, 124—127 (англ.).—При получении тонкой каучуковой пленки на подкисленном р-ре  $\text{KMnO}_4$  в результате поверхностной р-ции образуются определенные хим. соединения (вероятно поли-2-метилбутан-2,3-гликоль). См. также РЖХим, 1957, № 15, 52665.

**По резюме авторов 5П338.** Исследование эффективности ингибиторов окисления каучуков при разных температурах. Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С. В сб. «Международ. симпозиум по макромолек. химии» Москва, 1960. Секц. 3. М., 1960, 423—432 (рез. англ., франц.).—Исследовали ингибирующий эффект фенил-β-нафтиламина (I) при окислении бутадиенистирольного (II) и бутадиенового (III) каучуков при 70—150°. Зависимость скорости окисления  $v_{\text{ок}}$  от [I]—конц-ии I при  $t$ -рах  $>70^\circ$  описывается кривой с минимумом, абсцисса точки минимума— $[I]_{\text{мин}}$  при повышении  $t$ -ры смещается в сторону больших [I]. Характер эксперим. кривой согласуется с выведенной теоретич. зависимостью, основанной на представлениях об иницирующем действии ингибитора (И). При повышенных  $t$ -рах И типа вторичных аминов окисляются мол.  $\text{O}_2$  с образованием радикала, вступающего во взаимодействие с молекулой полимера и инициирующего окисление.  $[I]_{\text{мин}}$  зависит от энергии связи N—H, активности радикала  $(R\cdot)N$ —и типа полимера. Напр., для дифениламина по сравнению с I минимум смещен в сторону больших конц-ий И. В случае окисления II даже при 100° величина  $[I]_{\text{мин}}$  больше, чем для III при 120°. Кинетика изменения равновесного модуля при окислении каучука, содержащего разное кол-во I, указывает на возрастание доли процессов деструкции мол. цепей с повышением конц-ии I, т. е. на увеличение скорости инициирования окисления каучука.

**А. Борщевская 5П339.** Кинетика окисления натурального каучука в присутствии ингибиторов по данным изменения вязкости его растворов. Казак Т. С., Ермоленко Н. Ф., Новикова Е. Н. «Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР. Сер. фіз.-техн. н.», 1960, № 2, 130—133.—Деструкция макромолекул окисленного каучука, определяемая по вязкости его р-ров, растет с повышением  $t$ -ры от  $\sim 20^\circ$  до  $130^\circ$  при постоянном содержании ингибитора—оксинона (I) (2 ммоль на мол. каучука) и падает с увеличением содержания I (1—3 ммоль) при постоянной  $t$ -ре. При одновременном введении 2 ммоль I и 0,03% стеарата Mn действие ингибитора подавляется. Процессы деструкции каучука, содержащего I и 2 ммоль (на мол. каучука) хризоидина при 130 и  $120^\circ$  соответственно, в атмосфере  $\text{CO}_2$  незначительны и протекают за счет  $\text{O}_2$ , окисляющего каучук.

**5П340.** О температурном поле в полости пресс-формы прессы для горячий вулканизации низа обуви. Сообщение 1. Наумов В. Н. «Научн. тр. Моск. техн. ин-т легкой пром-сти», 1960, сб. 16, 242—249.—Исследовали промышленные образцы прессы типа ПП для вулканизации низа обуви способом внутреннего давления со стандартными электронагреватель-

ными элементами. Термоприемники—Cu-константановые термодары с диаметром термоэлектродов 0,15 мм. Измерение  $t$ -ры вели компенсационным методом электронным автоматич. 12-точечным потенциометром «КВ (ГДР)» с записью на диаграммной ленте. Более узкий диапазон шкалы ( $0$ — $300^\circ$ ) был получен переградировкой введением добавочного сопротивления. Расположение термодаров обеспечивало снятие температурного поля по оси следа и в поперечных сечениях. Схема дает возможность подключения к измерительному прибору 12 термодар в любой заданной комбинации. Испытание установок показало возможность снятия температурного поля с необходимой точностью. Для снятия динамич. характеристик дополнительно используют осциллограф и комплект приборов инфранизкого диапазона частот (0,01—100 гц). Исследование ведется в 2 этапа: 1) при установившемся тепловом режиме, 2) при переходных режимах для различных видов возмущающих воздействий.

**М. Монастырская 5П341.** Распорные усилия валцов в зависимости от мягкости и восстанавливаемости каучуков при их пластикации. Таганов Н. И., Михалев М. Ф. «Хим. машиностроение», 1959, № 5, 10—11

**5П342.** Непрерывная вулканизация шприцованных изделий по методу Дюпон-LCM. Rummelin Joachim. Kontinuierliche Vulkanisation von Spritzmischungen nach der Du Pont LCM-Methode. «Kautschuk und Gummi», 1959, 12, № 6, WT 160, WT 162 (нем.)

**5П343.** Новое в изготовлении пресс-форм для шин. Порт Б. С., Аксенов А. П., Лепехин П. В. Каучук и резина, 1959, № 9, 7—13

**5П344.** Зависимость износостойкости протекторных резин от их состава и свойств. Сахновский Н. Л., Смирнова Л. А., Евстратов В. Ф. «Каучук и резина», 1960, № 4, 2—26.—Проводились лаборатор. испытания резин и ходовые испытания шин на износ при различных  $t$ -рах и в различных условиях. При высокоабразивном износе наиболее устойчивыми оказались более прочные резины из НК. При испытаниях на менее абразивной поверхности стойкость резин из НК и СКБ одинакова. Повышение модуля резины увеличивает износостойкость (И) при повышенных скоростях и  $t$ -рах. В грузовых шинах более износостойкими протекторные резины с низким модулем. Увеличение мол. веса полимера увеличивает И (для резин из СК-30 АМ). Резины из СКИ в жестких условиях эксплуатации показали меньшую И, чем резины из НК, в мягких условиях И примерно одинакова. Повышенной И обладает СК-30-1 по сравнению с СК-30 АМ. Введение активных саж вместо полуусиливающих увеличивает И на  $\sim 25\%$ . Испытания не подтвердили преимущества сажи NAF по сравнению с канальной сажой в отношении износостойкости.

**Г. Лучейкин 5П345.** Механика шин. Сообщение 2. Ортоотропные эластические свойства шин. Akasaka Takashi. The mechanics of tyres. 2nd report. Orthotropic elastic properties of tyres. «Proc. 2nd Japan Congr. Test. Mater. Kyoto, Japan Soc. Test. Mater.», 1959, 217—220 (англ.).—Эластические свойства материала шины могут рассматриваться как ортоотропные (Adkins J. E., Rivlin R. S., Phil. Trans. A., 1955, 248, 201). Исходя из предположения нерастяжимости корда, предложены и экспериментально проверены выражения двумерных ортоотропных констант эластичности как функций угла расположения корда в шине и вычислен критич. момент вращения шины.

**Н. Павлов 5П346.** О некоторых факторах, влияющих на адгезию резины к корду, пропитанному латексно-белковыми составами. Берлин А. А., Узиня Р. В., Шмукрак И. Л. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 6, 832—837 (рез. англ.).—Перевод кератина, белка

непищевых отходов, в его растворимую форму (керагеин — I) окислением и обработкой  $\text{Na}_2\text{S}$  позволило применить этот белок в составах для пропитки корда. I, сходный по аминокислотному составу с казеином (II) и альбумином, близок к ним и по адгезионным свойствам. При повышении pH р-ров II и I и латексно-белковых пропиточных составов NaOH прочность связи пропитанного корда с резинами падает, а вязкость р-ров белков растет. Степень ассиметрии молекул II и I при повышении pH возрастает. Изучали истечение р-ров II и I из капилляра под давлением. При повышении pH р-ров кривые  $1/t-f(p)$ , где  $t$  — время истечения,  $p$  — давление, отсекают на оси абсцисс больший отрезок, так как ориентация более «длинных» молекул в потоке наступает при большем давлении. При повышении pH р-ров II и I и пропиточных составов на их основе происходит ионизация и распрямление белковых молекул. Уменьшение подвижности распрямленных молекул и образование ими сетчатой структуры затрудняет возможность соприкосновения функциональных групп белков с соответствующими группировками каучука и целлюлозы, что приводит к падению адгезии. Вероятно, понижение прочности связи связано также с нарушением водородных связей за счет образования солевых групп.

И. Шмурак  
5П347. Сравнение шин с кордом из нейлона и из тайрекса. Heckert D. H. Comparison nylon vs. tyre tires. «Rubber world», 1959, 140, № 6, 885—886 (англ.)

5П348. Резиновые валы в полиграфической промышленности. Markuza Jerzy. Walki gumowe w przemyśle poligraficznym. «Poligrafika», 1960, 12, № 5, 13—19 (польск.). — Краткое изложение технологий произ-ва обкладок валов. Типографские валы, в особенности предназначенные для передачи краски на печатные плиты, должны быть весьма эластичны и обладать твердостью в пределах 15—30 по Шору. Часто наблюдаемая повышенная твердость ведет к быстрому заносу печатной формы, к хрупкости и пылению самой обкладки. Так как кол-во минер. масел в типографской краске  $\leq 10\%$ , то набухание резин таких валов незначительно. Обкладки валов для офсетной печати должны быть более тверды — 30—40 по Шору. Краски для офсетной печати содержат  $\leq 40\%$  минер. масел типа DZ-4 и WZ-4, в которых обычные резины набухают. Для таких обкладок следует применять полихлоропреновый каучук. Между предвзвешенной и окончательной шлифовками обкладки вала, полезно делать перерыв 2 суток. Следует строго различать валы, предназначенные для того или другого вида печати.

В. Лепетов  
5П349. Достижения в производстве фрикционных материалов в США. Salter Edwin J. Entwicklungen in der Reibmaterial-Industrie der USA. «Kautschuk und Gummi», 1959, 12, № 10, 266—268 (нем.).

5П350. К технологии резины. Späth Wilhelm. Zur Technologie des Gummis. «Gummi und Asbest», 1960, 13, № 9, 680, 682, 684, 686, 688, 690 (нем.). — Технические требования, предъявляемые к резиновым смесям, часто не соответствуют специфике применения изделий, а лабор. анализы не дают полной картины свойств выпускаемых изделий. Твердость, измеряемая твердомерами в отдельных точках, не идентична жесткости, определяемой по модулю. Для разработки рецептуры и технологич. режимов очень важны показатели сопротивления разрыву и удлинению, но они не определяют поведения резины в эксплуатации. Износостойкость характеризуют истираемостью образцов, независимо от практич. износа детали, включающего сопротивление надрезу и раздиру, маслу и теплостойкости, жесткости, эластичности по отскоку и др., не учитывая различия в работе шин, подошв, ремней и т. д. По величине остаточной деформации судят об эластичности по отскоку, но это

не всегда правильно. Если гистерезис, возникающий в результате последовательных нагрузок и разгрузок, вызывает сильный нагрев, то такие смеси непригодны, однако гистерезисные резины представляют интерес для амортизаторов, так как возможно снижение вибрации благодаря резонансу. Испытание на многократный изгиб не дает удовлетворительной воспроизводимости результатов и рекомендуется преимущественно для исследовательских целей. Озоностойкость должна проверяться при одновременной деформации образцов, соответствующей условиям службы изделий. При разработке новых резин наиболее целесообразными являются S. S.-методы («Simulated service test»), моделирующие реальные условия работы. Из комбинации таких методов со стандартными получается квалификационно-идентификационный (Q-I-метод). Для получения полной ясности кол-во таких испытаний должно быть достаточно велико.

М. Монастырская  
5П351. Модифицированный маятниковый прибор для испытаний гибких пен на упругость по отскоку. Rosenthal L. A., Addis G. I. A modified rebound pendulum for evaluating flexible foams. «Rubber Age», 1959, 85, № 5, 790—794 (англ.). — Для оценки свойств гибких пен по отскоку применяют маятник, оснащенный прецизионным самопишущим потенциометром. Последний регистрирует изменение углового отклонения маятника в процессе последовательных ударов в виде кривой затухающих колебаний. Приведены методы определения эластичности, энергетич. расчеты и результаты испытаний пен из полиуретана, НК и четырех типов поливинила.

В. Коврига  
5П352. Теоретические основы фотокolorиметрического метода и применение его для определения ускорителей в резиновых смесях. Степанова В. Б., В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 66—71. — Разработаны методы фотокolorиметрич. определения катекса, альтакса, тиурама, диметилдитиокарбамата Zn и дифенилгуанидина.

В. Шершнев  
5П353. Фотокolorиметрическое определение марганца в магнезии жженой и в меде для резиновой промышленности. Богина Л. Л., Мартюхина И. П., В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 72—75. — Описано фотокolorиметрич. определение Mn с  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  вместо  $\text{AgNO}_3$ .

В. Шершнев  
5П354. Основные принципы полиграфического метода и применение его для анализа каучуков и резины. Белицкая Р. М., В сб. «Методы анализа сырья и материалов, применяемых в резин. пром-сти». М., 1959, 107—122. — Полиграфич. метод применен для определения содержания металлов, ускорителей и S в каучуках и резиновых смесях.

В. Шершнев  
5П355. Вулканизованные покрытия из полимера конъюгированного диена. Cipriano Angelo L., Walters Harold A., Clock Gerald E. Curing conjugated diolefin polymer coatings [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2917407, 15.12.59. — Стойкое к действию воды и низших спиртов покрытие с повышенной твердостью для твердой поверхности получают, нанося толстый слой латексной композиции, содержащей полибутадиен или сополимер бутадиена со стиролом (I) с  $\leq 45$  об. % диспергированного в воде пигмента или без него (общее содержание I и пигмента — 15—50 об. %), а также 0,05—0,5 вес. % (на полимер) водорастворимой соли Mn, Fe, Co или Se. Слой сушат и вулканизуют 3—30 мин. при 121—204°. Пример. К бутадиенстирольному латексу с неокисленным стабилизатором добавляю загуститель (метилцеллюлоза) и 0,3—1 вес. %  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Смесь наносят на твердый прессованный картон или

асбоцементную плиту, сушат током воздуха и вулканизуют 15—30 мин. при 149° в воздушном термостате.

И. Шмурак

**5П356. Улучшенный способ изготовления губки из латекса.** Sila-Nowicki Arthur, Levêque Jean. Procédé perfectionné de fabrication de caoutchoucs alvéolaires préparés à partir du latex. [Soc. Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc (S.A.I.F.C.)]. Франц. пат. 72714, 28.04.60.—Дополнение к франц. пат. 1151580 (РЖХим, 1960, № 1, 3170). Для получения более жесткой губки в латекс вводят в-ва, делающие крахмал нерастворимым, типа растительных и синтетич. танинов, при этом уменьшаются потери при промывке и повышается модуль сжатия. М. М.

**5П357. Защитная пленка для упаковки из силиконового каучука.** Кубота Тосиро. Японск. пат. 4339, 28.06.57.—Упаковку из силиконового каучука покрывают пленкой полифторэтилена толщиной 0,1—1 мм, выдерживают 5—10 мин. при 230—260°, затем прессуют при 5—20 кг/см<sup>2</sup> и охлаждают. Полученный материал стоек к C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> при ≤200° и к конц. CH<sub>3</sub>COOH при ≤100°. Э. Т.

**5П358. Вулканизация полнаклатного каучука.** Такахаши Саказэ. [Фурукава данки когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 2042, 30.03.57.—К смеси состава (в г): полнаклатный каучук 100, стеариновая к-та 1, сажа HMF 50, колл. SiO<sub>2</sub> 10, гексаметиленetetрамин 4 прибавляют р-р порошкообразного гексаметиленetetрамина в разб. NH<sub>4</sub>OH (рН 7,5), после чего смесь вулканизуют. Ниже перечислены время вулканизации в минутах, сопротивление разрыву в кг/см<sup>2</sup> и относительное удлинение в процентах вулканизатов: 60, 113, 300; 90, 114, 260; 120, 124, 260. Продукт, вулканизованный 120 мин., после старения (7 суток при 150°) имел сопротивление разрыву 128 кг/см<sup>2</sup> и относительное удлинение 270%. Э. Т.

**5П359. Получение каучукоподобных материалов.** Нагасава Фудзиро, Накано Сэндзи, Кагэма Акио, Такигута Кэйдзи, Итирики Коваси, Сукэгава Икуо. [Мицубиси касэй когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 1440, 27.2.57.—Смесь 100 г изопропиловинилового эфира и циклопентадиена (мол. соотношение 80:20) разбавляют 150 г петр. эфира, охлаждают до -65°, после чего в течение 15 мин. прибавляют 28 мл CHCl<sub>3</sub>, содержащего катализатор (напр., BF<sub>3</sub>-эфир). К полученному продукту прибавляют NH<sub>3</sub> в спирт. р-ре с целью инактивирования катализатора; после сушки в вакууме при 50—60° получают бесцветный прозрачный каучукоподобный материал (86 г). Смесь состава (вес. ч.): полученный сополимер 100, противостаритель 1, стеариновая к-та 3, ZnO 10, S 2, сажа 50 вулканизуют 3 часа при 140°. В качестве ускорителей вулканизации применяют 1 ч. тетраметилгурамдисульфид и 0,5 ч. меркаптобензотиазола. Физ.-мех. свойства вулканизата: сопротивление разрыву 83 кг/см<sup>2</sup>, относительное удлинение 460%, модуль (300%) 76 кг/см<sup>2</sup>. Э. Т.

**5П360. Способ получения неплящей сажи, применяемой в качестве добавки к резиновым смесям.** Bartha Zoltán, Bruckner Zoltán, Kovács Margit, Ször Péter. Eljárás korom kezelésére, különösen gumikeverékekhez alkalmas nem porlódó korom előállítására. [Gumiipari Központi Laboratórium]. Венг. пат. 145923, 31.12.59.—К саже добавляют 5—20% пластификатора и 0,1—5% эмульгатора в виде 1—20% водн. р-ра. Перед применением из суспензии удаляют большую часть воды. В качестве пластификатора применяют растительные масла, воски, различные смолы, растворенные в маслах, низкомолекулярные смолы, кубовые остатки и некоторые продукты нефтеперегонки. В качестве эмульгаторов применяют различные поверхностноактивные в-ва — сульфаты спиртов жирного ряда, высокомолекулярные эфиры жирных к-т и т. п. В. Фюрст

**5П361. Устройство для формования пластических материалов.** Hartman Eugene H. Device for shaping plastic materials. [United States Rubber Co.]. Пат. США 2838790, 17.06.58.—Описана конструкция шприц-машины, делающей излишним предварительный подогрев и измельчение материала (напр., сырой резиновой смеси) и обеспечивающей равномерную подачу его в виде однородной массы. Аппарат состоит из питателя, резервуара, непосредственно связанного с фильерой, и шнека, проходящего через обе части аппарата и снабженного прижимным валом. Материал поступает в зазор между валом и верхней частью шнека, пластицируется и подается под давлением к фильере. Даны схемы шприц-машины и отдельных ее узлов. Ю. Васильев

**5П362. Способ литьевого формования.** Beare Charles H. Method of molding. [General Motors Corp.]. Пат. США 2864130, 16.12.58.—Две вложенных одна в другую металлич. гильзы (Г) закрывают с торцев крышками, имеющими концентрич. канавки, обеспечивающие коаксиальную установку Г. Одна из крышек имеет два сквозных отверстия, соединяющих полость формы (Ф), образованную стенками Г и крышками, с атмосферой. Отверстия сделаны в виде расширяющихся к полости Г каналов. Набор плотно стягивают и помещают в литьевое приспособление, с помощью которого через одно из отверстий в Ф нагнетают пластичную, вулканизирующуюся при нагревании массу (М). Вытесняемый М воздух выходит через второе отверстие. Ф, наполненную М, нагревают в вулканизаторе, причем конусность отверстий препятствует вытеканию через них М, создавая некоторое внутреннее давление. Снятием крышек заканчивают процесс изготовления изделия в виде двух коаксиальных металлич. труб с прокладкой из вулканизованного до эластичного состояния материала. С. Вуколов

**5П363. Способ получения резиновых изделий.** Fremgangsmåde ved fremstilling af kautsjukgenstande. [Laust Janus Hansen]. Дат. пат. 85845, 13.10.58.—Резиновые изделия получают прессованием в форме смеси измельченной резины с ускорителем при нагревании до 160° и давления, превышающего давление при обычной вулканизации, которое поддерживают в течение всего прессования или до подвулканизации. Применяют резину, содержащую 40% сырого каучука. Для получения изделий с окрашенной поверхностью, между измельченной резиной и стенкой формы помещают листы окрашенной резиновой смеси, содержащей подвулканизованную измельченную резину. К. Герцфельд

**5П364. Усовершенствование прессованных газообразующих композиций.** Whitworth Edward, Hutchison Alexander Cantlay, Ogg James. Improvements in or relating to pressed gas-producing compositions. [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Англ. пат. 827504, 3.02.60.—Три или более прессованных зарядов из смеси нитратов NH<sub>4</sub>, К или гуанидина с малыми кол-вами воска, бихромата NH<sub>4</sub> и каолина по торцам перекладывают тонкими каучуковыми прокладками и для повышения адгезии промазывают резиновым клеем, обертывают синтетич. жермопластич. материалом (ацетат- или этилцеллюлозой) и помещают в футляр (с диаметром, меньшим чем диаметр заряда) из эластомеров (вулканизованные НК или СК, силиконовые эластомеры, желатин, огнестойкие), который вставляют в металлич. цилиндр. Для удаления р-рителей нагревают 3 дня при 55°.

М. Монастырская  
**5П365. Ткани с покрытием, не накапливающие статического электричества.** Bulgin Douglas A. Anti-static coated fabrics. [Dunlop Rubber Australia Ltd.]. Австрал. пат. 223346, 13.08.59.—Ткани содержат или изготовлены из волокон, нитей и т. п., содержащих электропроводящую сажу; покрытие представ-



ляет собой один или несколько слоев композиции из НК, СК или смолы, напр. пластифицированного поливинилхлорида или окисленного высыхающего масла. В покрытие также можно ввести антистатич. в-ва, напр. электропроводящую сажу или эфир жирной к-ты и полиэтиленгликоля, напр. триэтиленгликольди-каприлат или полиэтиленмонолеат. И. Шмурак

5П366. Способ изготовления слоистых листовых изделий. Schriener John E. Method of making multi-surfaced sheet material. [The Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2914437, 24.11.59.—Процесс получения многоцветных слоистых листовых материалов из пластиков состоит из следующих стадий: 1) нанесения на подложку из резиновой смеси (или формуемой пластмассы) тонкого слоя клея (или цветного пластика); 2) высушивания клея; 3) нанесения пульверизацией на полученную заготовку тонкого слоя цветного винилпласта; 4) наложения тонкой металлич. перфорированной пластины с покрытием из винилпласта на внутренней стороне, цвет этого покрытия отличается от цвета резиновой подложки; 5) наложения на первую пластину второй тонкой перфорированной металлич. пластины с отверстиями, совпадающими в определенном порядке с некоторыми отверстиями первой пластины. Внутренняя сторона второй пластины также покрыта тонким слоем винилпласта, цвет которого отличается от цвета указанных слоев. Кол-во последовательно накладываемых пластин может быть различным в зависимости от заданных рисунка и высоты рельефа; 6) формования под давлением собранной заготовки; 7) охлаждения и снятия с полученного изделия металлич. пластин. После формования под давлением заготовку нагревают для вулканизации подложки из резиновой смеси. Л. Золотаревская

5П367. Способ непрерывной регенерации отходов вулканизатов натурального или синтетического каучука, или их комбинаций. Mžourek Josef, Mžourek Zdeněk, Souček Vlastimil. Nepřetržitý způsob regenerace vulkanizovaného odpadu přírodního nebo syntetického kaučuku nebo jejich kombinací. Чехосл. пат. 91591, 15.09.59.—Регенерацию производят в вертикальном реакторе, в который сверху непрерывно поступает резиновая крошка, предварительно подогретая и смоченная соответствующим кол-вом мягчителей (напр., обычно используемых масел и смол с высоким содержанием непредельных соединений) и р-рителей (бензин, бензол и другие р-рители, т-ра кипения которых ниже т-ры регенерации). Крошка до мере своего продвижения вниз в реакторе быстро дабухает, нагревается паровой рубашкой установки и деполимеризуется при 150–190°. Из крошки в нижней части аппарата р-ритель непрерывно отгоняется в вышележащие слои и частично конденсируется в холодильнике, откуда возвращается в крошку. Деструктурированная сухая крошка отбирается пневм. из нижней части установки. З. Смелый

См. также: Биосинтез каучука 5С717. Сырье для СК 5Л124, 5Л171, 5М10. Пластификаторы, синтез 5Л155. Ускорители, синтез 5Л133, 5Л117. Эмульгаторы при получении низкотемпературного БСК 5Л141. Способ фторирования хлорсодержащего каучука 5Л151. Ла-текс, флокуляция 5Б846, в производстве ковров 5П582, в произ-ве искусств. кожи 5П649. Хлоркаучук 5П211, 5П218, действие излучения 5П251. Полибути-диен, мол. вес. 5Р10. Силиконовые каучуки 5П36, 5П37, 5П76. Элементоорганич. полимеры 5П39. Полиизобу-тилен 5Р46. Сопроотивление раздиру 5Р30. Сажа 5Б867, 5М215, 5М216, 5М313, 5М314, 5М315. Фактис 5П236. Антиоксиданты 5Р54. Корд 5П385, 5П386. Искусств. кожа 5П660. Коррозионное действие пластиков и рези-на на металлы 5И220.

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор А. А. Конкин

5П368. Предварительные данные о мировом про-изводстве химических волокон в 1959 г. Биргер Г. Е. «Хим. волокна», 1960, № 3, 68–69.—Экономический об-зор. Д. Г.

5П369. Материалы для производства вискозной целлюлозы. Судзуки Кансукэ, Араки Хикоо. «Касэн гэнпо, Japan Chem. Fibres Monthly», 1959, 12, май, спец. номер, 76–94 (японск.).—Экономический обзор. Особенности произ-ва и промышленного приме-нения целлюлозы для получения вискозного филамен-тарного и штапельного волокна. Применение  $H_2SO_4$ , NaOH. Расход электроэнергии, потребляемой в пром-сти искусств. волокон. Ю. Жмакина

5П370. Производство нитей, пряжи и смесок из искусств. шелка. Сакота Масааки. «Касэн гэнпо, Japan Chem. Fibres Monthly», 1959, 12, май, спец. номер, 95–99 (японск.).—Обзор н.-и. работ, проводив-шихся в Японии с целью улучшения физ.-мех. и хим. свойств вискозного филаментарного и штапельного волокна и смешанных изделий из хлопка и вискозного волокна. Ю. Жмакина

5П371. Синтетическое белковое волокно. Исидзу-ка Иосино. «Кобунси», 1959, 8, № 11, 607–611, 626 (японск.).—Синтез полипептидов для произ-ва белко-вых волокон; получение и применение волокон, заме-няющих шерсть. Библи. 31 назв. Ю. Жмакина

5П372. Состояние и перспективы применения син-тетических волокон в польской шерстяной промышле-ности. Iwinski Jozef, Konstantynowicz Ed-ward. Stanje i perspektywy primjene sintetičkih vlakana u poljskoj vunarskoj industriji. «Tekstil», 1960, 9, № 3, 165–173 (сербо-хорв.; рец. нем., англ., франц.).—Обзор-ная статья техно-экономич. характера. Библи. 21 назв. Т. Б.

5П373. Что должен знать технолог о производстве волокна РЕ. Нájek K. Co musí zpracovatel vědět o výro-bě PE vláken. «Inform. přehl. VOV», 1959, břez.-červen, 5–10 (чешск.).—Обзор. Библи. 5 назв. Д. Г.

5П374. Повышение термостабильности полиамидов путем введения малых добавок неорганических ве-ществ. Воицелев Ю. А., Каторжинов Н. Д. «Хим. волокна», 1960, № 3, 3–6.—Обзорная статья. Библи. 18 назв. Д. Г.

5П375. Сополимеризация акрилонитрила и  $\alpha$ -винилпиридина в водном растворе роданистого натрия. Жаркова М. А., Кудрявцев Г. И. «Хим. волокна», 1960, № 3, 15–18.—Впервые изучался процесс сополимеризации акрилонитрила с  $\alpha$ -винилпиридином в 40%-ном р-ре NaCNS с применением динитрила азо-диномасляной к-ты в качестве инициатора. Иссле-дованы зависимость состава сополимера от соотноше-ния взятых мономеров, влияние времени р-ции, кол-ва инициатора и регулятора на выход. Установлена ли-нейная зависимость начальной скорости полимериза-ции от исходной конц-ии мономеров и корня квадрат-ного из величины начальной конц-ии инициатора. При повышении т-ры выход увеличивается. В качестве регуляторов сополимеризации испытаны лаурилмер-каптан, тиомочевина, дипроксиол, моноэтанолламин. Луч-шие результаты дал моноэтанолламин. Разработана методика определения  $\alpha$ -винилпиридина в сополимере потенциометрич. титрованием р-ра сополимера в NaCNS, HClO<sub>4</sub> и NaOH. А. Голденко

5П376. Полипропилен. Абе К. «Кагаку корё. Chem. Ind. (Japan)», 1959, 10, № 12, 1083–1090 (японск.).—Рассмотрены принципиальные схемы получения поли-пропилена (ПП), физ.-мех. и другие свойства ПП, из-готавливаемого в Италии фирмой Монтекатины. ПП при-меняется главным образом для изготовления синте-тич. волокон. Однако крашение этого волокна пред-

ОЛОКНА

вом про-  
ер Г. Е.  
ский об-  
Д. Г.  
искозой  
Хикоо,  
1959, 12,  
иический  
о приме-  
риламента  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
пром-сти  
Жмакин  
иесок из  
«Касян  
ай, спец.  
роводящ-  
и хим.  
ельного  
искозного  
Жмакин  
и сиду-  
611, 626  
а белко-  
н, заме-  
Жмакин  
ния си-  
илен-  
sz Ed-  
vlakana  
9, № 3,  
—Обзор  
21 назв.  
Т. Б.  
зводстве  
dét o vý-  
-čegvea,  
Д. Г.  
иамидов  
ских ве-  
Ц. «Хим.  
и. Библ.  
Д. Г.  
и а-ви-  
натрия.  
и. волок-  
процесс  
ридином  
и а азо-  
Иссле-  
отноше-  
и, кол-в  
иена ли-  
иериза-  
квадрат-  
ра. При  
качестве  
риимер-  
и: Лу-  
аботана  
олимере  
мера в  
олденно  
Б. Chem.  
ииск.).  
и поли-  
ПП, из-  
ПП при  
и синте-  
а пред-

ставляет большую сложность. Было установлено, что эта проблема может быть успешно решена путем до-бавления 5—15% эпоксидной смолы в расплав ПП. Другой путь — радиационное облучение ПП, в результате чего образуются гидроперекисные группы, связанные с третичным углеродным атомом с последующей прививкой боковых групп. Наличие таких групп позволяет успешно проводить крашение волокна. ПП волокно может обладать прочностью до 10—11 г/денне. Практически такая высокая прочность волокна не требуется, поэтому целесообразно заведомо идти на некоторое уменьшение прочности ПП волокна (до 4,8—5,4 г/денне) за счет существенного улучшения его способности окрашиваться, а также в целях модификации некоторых других свойств. Кратко изложено состояние и перспективы развития произ-ва ПП в различных странах.

В. Иоффе  
5П377. Фракционный состав полиэтилентерефталата. Геллер А. А., Конкин А. А., Мягков В. А. «Хим. волокна», 1960, № 3, 10—12. —Разработана методика фракционирования полиэтилентерефталата из р-ров его в смеси фенол-хлорбензол. Исследован фракционный состав полиэтилентерефталата на разных стадиях р-ции поликонденсации. Показано, что в начале р-ции получаются продукты с большой полидисперсностью по мол. весу. На второй стадии р-ции полидисперсность уменьшается, и к моменту завершения процесса получается полимер, довольно однородный по мол. весу. При повторном плавлении смолы в процессе формирования волокна наблюдается некоторое уменьшение мол. веса, однако характер кривой полидисперсности изменяется незначительно.

Из резюме авторов  
5П378. Крашение полиэфирного волокна в массе. Grunewald H. Einsatz spinngefärbter Fasern für Polyester/Wolle-Mischgewebe. «Chemiefasern», 1960, 10, № 8, 510—511 (нем.). —Некоторые вопросы крашения полиэфирного волокна тревира в массе в черный цвет и его дальнейшей переработки с шерстью.

А. Волохина  
5П379. Изучение полиазиновок волокон, новых волокон из полиамидов, содержащих пиримидиновые кольца в главных цепях макромолекул. VI. Изучение процесса конденсационной полимеризации. Okada A., Kato J., Odaira A., Muroi T., Yurugi T. «Сэнгэи котэ сикэнсэ канкю хококу, Bull. Text. Res. Inst.», 1960, № 52, 1—5 (японск.; рез. англ.). —Путем конденсации диметилизоцинохимероната, диметилдиамата и тексаметилендиамин в присутствии спирта или без р-рителя был синтезирован форполимер полиамида. Мол. вес., определенный криоскопич. методом и по концевым группам, составляет 400—1400. Форполимеры, полученные в р-рителе, имеют более высокий мол. вес. Дальнейшая конденсационная сополимеризация в расплаве заканчивается в случае предварительного получения форполимера в р-рителе в течение 2,5—4 час., после чего не наблюдается изменения вязкости расплава. В случае форполимера, полученного в отсутствие р-рителя, р-ция не завершается в расплаве и вязкость продолжает расти. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 21, 86952.

По резюме авторов  
5П380. Производство стандартного типа целлюлозы для вискозного шелка. Niwiński Tadeusz. Uwagi na temat produkcji celulozy viskozowej typu standart. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 6, 216—218 (польск.). —Среди видов вискозной целлюлозы, предназначенной для переработки на искусств. волокно, наиболее распространенной является сульфитная целлюлоза стандартного типа, полученная из еловой древесины. Для получения вискозного волокна пригодна целлюлоза, имеющая следующие показатели: белизна  $\geq 85\%$ , содержание альфа-целлюлозы  $\geq 89\%$ , вязкость  $\sim 22$  спуз, содержание смолы (экстрагирование эфиром)  $\leq 0,40\%$ , золы  $\leq 0,28\%$  и железа  $\leq 30$  мг/кг. Кроме того, целлюлоза должна обладать высокой реакционной способностью и быть однородной по составу. Вязкость может изменяться в интервале  $\pm 10\%$ , т. е. от 20 до 24 спуз. Польские предприятия имеют возможность выпускать целлюлозу такого качества, которая полностью отвечала бы стандартам вискозной целлюлозы. Для получения качеств. целлюлозы и вискозы должен строго соблюдаться режим произ-ва. Кроме того, даются практич. советы по обработке целлюлозы с целью получения вискозных р-ров с хорошей фильтрующей способностью.

Т. Будкевич  
5П381. Освоение установок непрерывной мерсеризации целлюлозы. Гейсберг С. М., Снетков Н. В., Макарова Т. П., Перепелкин К. Е., Татевосян Е. Л. «Хим. волокна», 1960, № 3, 51—55. —Приведены данные, полученные при освоении и отработке режимов процесса непрерывной мерсеризации целлюлозы.

Д. Г.  
5П382. Влияние железа на деполимеризацию целлюлозы. Хоровиц Александр, Никитин Надежда, Утицай Гвозжа на деполимеризацию алкализоване целулозе. «Гласник хем. друштва», 1958—1959, 23—24, № 3-4, 135—147 (сербо-хорв.; рез. англ.). —Проведено исследование влияния железа на деполимеризацию цел. целлюлозы во время предсозревания с целью подтверждения возможности применения отечественной каустич. соды для произ-ва вискозного волокна. Исследованию подвергали небеленую и беленую хлопковую целлюлозу, а также отечественную сульфитную целлюлозу. Содержание железа в цел. целлюлозе при ее созревании увеличивалось от 2,7 до 5,7 мг. Мерсеризацию проводили 20%-ным р-ром едкого натрия и созревании при 25° в течение 24, 48 и 72 час. Степень полимеризации определяли вискозиметрич. методом в виде нитрата в р-е этилацетата. Исследования показали, что наиболее интенсивное снижение степени полимеризации происходит в течение первых 24 час. созревания. Наличие железа способствует снижению вязкости, причем чем больше кол-во железа, тем меньше вязкость целлюлозы, но эта зависимость не пропорциональна кол-ву железа. Результаты исследования подтвердили возможность применения отечественного едкого натра.

Т. Будкевич  
5П383. Влияние вязкости на фильтруемость вискозы. 8-е сообщение из серии исследования свойств вискозы. Nizovsky Boris, Kaila Ermo, Sihvola Hannes. On the influence of the viscosity on the filterability of viscose. 8 th communication on investigations into the viscose process. «Papeeri ja puu», 1960, 42, № 4a, 263—268 (англ.; рез. финск.). —Проведены сравнительные исследования влияния вязкости, регулируемой различным временем предсозревания алкал-целлюлозы, на фильтруемость вискозы. Некоторые образцы целлюлозы были превращены в вискозу с различным временем предсозревания, и по результатам фильтрации были рассчитаны  $Kw_{20,60}$ ,  $Kw_{70,80}$  (FZ),  $Kw_{50,150}$ ,  $Kw_{210,240}$ , Fw, Rv и Av. Показано, что все значения Kw и Fw явно зависят от вязкости вискозы и различия в Kw уменьшаются с увеличением времени фильтрации. Значения Rv в меньшей степени подвергаются влиянию вязкости, но в некоторых образцах вискозы с максим. или миним. вязкостью величина Rv отличалась значительно. На основе этих исследований нельзя сделать определенных выводов относительно показателей, характеризующих фильтруемость вискозы. Во всяком случае результаты показывают, что при использовании некоторых значений Kw время созревания должно строго контролироваться для получения постоянной вязкости вискозы

В. Дюрбаум  
5П384. Новое неусадочное волокно «хайпола». Кацуя Садао. Касян гяпо, Japan Chem. fibres. Monthly, 1959, 12, № 12, 50—57 (японск.). —Обзор.





устойчивое к горячей воде и хорошо окрашивающееся.

**5П400.** Производство хорошо окрашиваемого синтетического волокна и других материалов из поливинилового спирта. Осуги Тэцуро, Танабэ Кэнъити, Насуно Акифуми. [Курасики рээн кабусики кайся]. Японск. пат. 8443, 30.09.57.—Водный р-р, содержащий (в %): поливинилового спирта (степень полимеризации 1600) 2,5,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1,  $\text{HCOOH}$  0,03, нагревают при 80° 120 мин. Непрореагировавшие  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{HCOOH}$  удаляют диализом. Полученный продукт концентрируют до получения 15%-ного р-ра и формуют волокно в ванну, содержащую 400 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при т-ре 47°. Волокно (3 денье) разрезают на штапель длиной 10 см, нагревают 5 мин. при 220°, обрабатывают в ванне, содержащей 15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5%  $\text{HCHO}$ , в течение 2 час. при 60°. Степень ацетилирования полученного волокна составляет 31,5%, т-ра размягчения в воде 115°, волокно хорошо окрашивается.

**5П401.** Производство синтетического волокна. Ноёри Канэки, Ядзима Минору, Йосино Масааки, Хадано Итару. [Канэфути какаку когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 4164, 25.06.57.—Смесь (в вес. ч) винилхлорида 11, винилмоноклорэцетата 9, 10%-ного р-ра  $\text{NaCl}$  100, азодизобутиронитрила 0,2 полимеризуют 15 час. при 50° в присутствии поливинилового спирта как диспергатора. 10 г полученного сополимера смешивают с 90 г 20%-ного р-ра в ацетоне сополимера винилхлорида и акрилонитрила (60/40) и прядут волокно в ванну, содержащую водн. р-р ацетона. Волокно сушат, вытягивают при 130°, подвергают 30-минутной термич. обработке при 150°, кипятят 1 час в 10%-ном р-ре этилендиамина. Т-ра размягчения волокна 160°, прочность 2,8 г/дене, удлинение 20%.

**5П402.** Поливинилиденхлорид, содержащий трехнатриевый аконитат. Jankens Austin L. Vinylidene chloride polymer-trisodium aconitate composition. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2888415, 26.05.59.—Волокна (В) из поливинилиденхлорида (I), применяемые, напр., для автомобильных тканей, отличаются нежелательным блеском. Для устранения этого блеска рекомендуется получать В из содержащих пластификаторы сополимеров I с винильными соединениями, которые должны составлять до 30% общего веса. К тонкоизмельченному сополимеру добавляют 0,1–5% (лучше 0,5–1%) трехнатриевого аконитата (или смеси аконитовой к-ты с  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). При формовании В в них образуются субмикроскопич. пузырьки газа, которые при последующем вытягивании В превращаются в мельчайшие каналы, которые придают В матовость, почти не ухудшая их механ. свойств.

**5П403.** Изготовление изделий из термопластичных материалов на базе сополимеров винилиденхлорида. Perfectionnement aux procédés d'étirage des matières thermoplastiques à base de copolymères de chlorure de vinylidène mises en forme. [Soc. Rhovyl]. Франц. пат. 1155960, 12.05.58.—Волокно или пленку на основе сополимеров винилиденхлорида изготавливают формованием из размягченного состояния с последующей максимально возможной холодной вытяжкой, после чего вновь нагревают до 140–145° в фиксированном состоянии и по охлаждению до т-ры < 20° вновь подвергают повторной вытяжке. Элементарное волокно из сополимера винилиденхлорида и винилхлорида (85:15), полученное формованием из размягченного состояния сополимера через фильеру, имеющую отверстия диам. 1 мм, охлаждают в воде до 15° и вытягивают при ~20° в 4 раза. Полученное волокно толщиной 0,35 мм погружают в фиксированном состоянии на 2 сек. в водн. р-р  $\text{MgCl}_2$ , нагретый до 148°, вновь охлаждают в воде до 15° и подвергают 6-кратной вытяжке. Волокно приобретает толщину 0,14 мм.

Ю. Васильев

**5П404.** Непрерывный метод получения привитых полимеров винил- или винилиденхлорида с улучшенной растворимостью. Wooten Willis C., Jr. Shields Donald J. Continuous process for preparing vinyl or vinylidene chloride graft polymers of improved solubility. [Eastman Kolak Co.]. Пат. США 2879256, 24.03.59.—Рекомендуется способ получения привитых сополимеров винил- или винилиденхлорида (I), позволяющий получить продукт, растворимый в более дешевых р-рителях, таких как ацетон и др. Желаемая растворимость получается при замене прерывного способа полимеризации на непрерывный, при котором дисперсия предварительно полученного гомо- или гетерополимера и дисперсия смеси мономеров, а также катализаторы, активаторы и др. непрерывно в должных кол-вах вводят в зону полимеризации, а готовый привитый сополимер непрерывно выводится из нее. В составе полимеризуемой смеси должно иметься 25–65% I (кроме того акрилонитрил и т. п.), а также в-во (II) общей ф-лы  $\text{CH}_2=\text{CRCONR}_1\text{R}_2$ , где R и  $\text{R}_1$  — водород или низший алкил, а  $\text{R}_2$  — водород или метил, напр. N-изопропилакриламид, 2-метил-5-винилипирдин и их смеси. II должно составлять ≥50% веса I.

В. Штупер

**5П405.** Улучшение растворов полиакрилонитрила. Bamford Clement Henry, White Eric Frank Thomas. Improvements in and relating to polyacrylonitrile solutions. [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 814673, 10.06.59.—В качестве р-рителя для полиакрилонитрила, особенно пригодного при прядении, рекомендуется подогретый р-р четвертичной аммониевой соли (именно хлорида, бромиды или нитрата тетраэтиламмония) в нитрилах (акрилонитрил, ацетонитрил, бензонитрил, этилцианоацетат, малонитрил и т. п.).

В. Штупер

**5П406.** Приготовление и применение раствора полиакрилонитрила в диметилтиониле, содержащем воду. Ehlers Forrest A., Tommela Donald R. Preparation and use of acrylonitrile polymers dissolved in aqueous dimethyl sulfoxide. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2858288, 28.10.58.—Патентуется способ полимеризации акрилонитрила (I) в р-рителе, который служит для последующего прядения, т. е. в результате полимеризации сразу получался готовый прядильный р-р (II). В качестве подходящего р-рителя для I рекомендуется диметилтионил (II), содержащий до 20% (2–15%) воды. Увеличение содержания воды в I способствует увеличению мол. веса получаемого полимера и позволяет достигать больших мол. весов, чем в случае использования органич. р-рителей. Для получения II в указанном р-рителе растворяют 5–25% I (или смесей I с другими мономерами, содержащими >80% I). Полимеризацию проводят с размешиванием при 25–100° в течение 16–40 (и более) часов. Катализаторами служат в-ва, выделяющие свободные радикалы (азо-бис-изобутиронитрил, персульфаты аммония или калия и др.), или облучение УФ-лучами. Готовый II выпраядается в воду, гликоль или иную осадительную ванну. Формованные волокна как обычно вытягивают, промывают, режут и просушивают.

В. Штупер

**5П407.** Приготовление и применение раствора полиакрилонитрила в диметилтиониле. Davis Clyde W., Ehlers Forrest A. Preparation and use of acrylonitrile polymer dissolved in dimethyl sulfoxide. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2858290, 28.10.58.—Патентуемый способ отличается от описанного в пат. США 2858288 (см. реф. 5П406) только применением безводн. диметилтионила, в соответствии с чем полиакрилонитрил, описываемый в приводимых примерах, имеет уменьшенные значения мол. веса.

В. Штупер

**5П408.** Сополимеризация акрилонитрила с ненасыщенным мономером в присутствии гомополимеров. Coover Harry W., Jr. Copolymerization of acrylonitrile and another unsaturated monomer, in the presence of preformed homopolymers and products obtained the-

reby. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2879253, 24.03.59.—Рекомендуется способ получения модифицированного акрилонитрила (МА), который: 1) в обычных для полиакрилонитрила (I) р-телях образует прядильные р-ры с конц-ией до 25–40%, не подверженные застудневанию, и 2) позволяющий получить хорошо накрашиваемые волокна с высокой эластичностью (максим. удлинение до 40–50%). МА получается путем: а) полимеризации прививаемого мономера (М) до степени завершенности р-ции на 70–100%, б) добавления смеси 85–99,5% I и 0,5–15% в-ва, содержащего группу  $-\text{CH}=\text{C} < \text{или } \text{CH}_2=\text{C} <$ , после чего полимеризация продолжается. На 5–95 ч. М должно приходиться 5–95 ч. этой смеси. Возможен и обратный процесс, при котором сначала полимеризуют смесь, а потом вводят М и продолжают полимеризацию. В качестве М могут применяться акриламиды общей ф-лы  $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{CONRR}_1$  и другие амиды, где R и  $\text{R}_1$  — водород или алкил с 1–4 атомами C (одна алкильная группа обязательна), а  $\text{R}_2$  — водород или метил, а также сложные эфиры малеиновой, фумаровой, итаконовой, цитраконовой к-т. Из акрилатов могут применяться, напр., метилакрилат, бутилметакрилат и др. Кроме того, рекомендуются виниловые эфиры низших карбоновых к-т, стирол и его производные, винилхлорид, фумаронитрил и многие др. Полимеризацию производят в присутствии перекисных или иных катализаторов при 25–75° как в эмульсии, так и в р-ре (ацетонитрил и др.). Желательно присутствие активатора и регуляторов (напр., третичный додецилмеркаптан), а также  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для регулирования pH. Пример. 2 ч. винилацетата взбалтывают в 18 мл воды, содержащей 0,02 ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (III), 0,02 ч.  $\text{NaHSO}_3$  и 1,1 сульфированного эфира (IV). Эмульсию полимеризуют при 50° в течение 16 час., охлаждают до ~20° и добавляют к ней дисперсию, содержащую 6,8 ч. I, 1,2 ч. винилацетата, 0,1 ч. III и 1 ч. IV в 50 мл воды. После встряхивания при 40° в течение 2 час. выделяют 9,7 г. полимера добавлением насыщ. р-ра NaCl. Полученные волокна имели крепость 3,3 г/дене, т. размягч. 200° и максим. удлинение 45%.

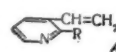
В. Штудер  
5П409. Сополимеризация акрилонитрила и других мономеров в присутствии ранее образованных полимеров, а также получаемые при этом продукты. Coover Harry W., Jr, Caldwell John R. Copolymerization of acrylonitrile and another monomer in the presence of preformed polymers and products obtained thereby. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2879254, 24.03.59.—Патент идентичен пат. США 2879253 (см. реф. 5П408).

В. Штудер  
5П410. Применение растворов синтетических трехмерных полимеров. Shashoua Victor E. Solution of a synthetic cross-linked polymer in a swelling liquid, process of using, and products obtained therefrom. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2908659, 13.10.59.—Волокно- и пленкообразующие композиции веществ включают растворы линейных полимеров, напр. растворы полиакрилонитрила или сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде, ацетилцеллюлозы в ацетоне, триацетилцеллюлозы в хлороформе, полиуретана в смеси хлороформа и метанола и т. д., и колл. р-ры набухших частиц синтетич. органич. сетчатых полимеров с диаметром частиц до набухания 0,01–3 м, конц-ия которых ниже конц-ии, при которой наблюдается резкое увеличение вязкости с увеличением конц-ии частиц. Трехмерные полимеры получают путем поперечного сшивания макромолекул линейных полимеров с помощью алкиленбисакрилатов, ливинилбензола, бензилдиаллилфосфоната и др. Введение частиц трехмеров приводит к модификации свойств волокон и пленок (напр., к улучшению окрашиваемости кислотными или основными красителями, повышению огнестойкости, увеличению устойчивости к трению, уменьшению электропроводности и т. п.) без

изменения основных физ.-хим. свойств этих изделий. Пример. 16 г акрилонитрила, 16 г винилпиридина и 2г этиленбисакрилата перемешивают в воде р-ре 6 г лаурилсульфата Na в 600 мл воды при 40° в атмосфере  $\text{N}_2$ ; после этого в смесь добавляют катализатор — 2 г  $\alpha, \alpha$ -азо-бис-( $\alpha, 2, 2$ -диметилвалеронитрила). Полимеризация продолжается в течение 24 час. Суспендированные частицы коагулируют под действием NaCl, центрифугируются и промываются водой и метанолом. В результате полимеризации получают 28 г полимерного микрогеля с диаметром частиц 0,07–0,1 м. Диспергированием ~4 г микрогеля в 190 мл диметилформамида получают микрозоль. По охлаждении до –30° в него добавляется 47 г полиакрилонитрила с  $[\eta]$  1,95 и величиной частиц 200 меш. Смесь нагревается при т-ре 130° в течение 90 мин. Из полученного прядильного р-ра по способу сухого прядения формируется волокно через фильеру с 5–10 отверстиями диам. 0,175 мм в прядильную шахту длиной 2,7 м, диам. 15 см и т-рой 216° со скоростью 122 м/мин. Сформованное волокно промывается водн. р-ром лаурилсульфата Na и вытягивается в атмосфере пара в 8 раз. Деневе волокна равно 1,7, волокно содержит 8% микрогеля, имеет прочность 4,6 г/дене, удлинение 11%, начальный модуль 95.

А. Волохитина

5П411. Модификация полимеров акрилонитрила путем полимеризации в присутствии предварительно полученных сополимеров. Carps David Bridgman. Modified polymers of acrylonitrile polymerized in the presence of preformed copolymers. [The Chemstrand Corp.]. Австрал. пат. 213484, 11.04.57.—Процесс производства хорошо окрашивающихся кислотными красителями привитых полимеров на основе акрилонитрила (АН), включающий полимеризацию АН (или смеси, содержа-



щей > 85 вес.% АН и < 15 вес.% другого сополимеризуемого с АН, моноэфирна) в водн. р-ре сополимера, содержащего 25–75 вес.% винилпиридина общей ф-лы (I), где R = Н или алкил, содержащий 1–4 атома С, и 75–25 вес.% акриловой к-ты (I) в присутствии катализатора (водорастворимое перекисное или азосоединение). Полученный привитой полимер содержит 2–10% сополимера винилпиридина. Пример. Соплимер 2-метил-5-винил-пиридина (II) и I получают при перемешивании 119 г II и 72 г I в 390 г воды в нагретом реакторе, снабженном обратным холодильником, в течение 90 мин. Одновременно в течение этого времени добавляют р-р 3,8 г персульфата калия в 90 мл воды и 1,9 г бисульфата натрия в 90 мл воды. Из водн. р-ра сополимера непрореагировавший II удаляют при дистилляции с острым паром. Далее в нагретый реактор, также снабженный обратным холодильником, содержащий 1060 мл воды, при перемешивании добавляют в течение 60 мин. 87 г р-ра, содержащего 30 г сополимера (38% I и 62% II). Одновременно в реактор вводят раздельно 0,85 г персульфата калия в 120 мл воды, 0,85 г бисульфата натрия в 120 мл воды и 170 г АН. Нагревание продолжается в течение времени введения добавок — 60 мин. и дополнительно еще 15 мин. Выход полученного привитого полимера после выделения, промывки и сушки 250 г. Полимер содержит 5% II.

Х. Виллемсзон

5П412. Способ получения волокна из сополимеров акрилонитрила. Ноёри Канэки, Йосино Масакэ, Кога Тацую, Химэи Синъитиро. [Канэфуги какаку когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 4807, 11.07.57.—К смеси из (в вес. ч.) воды 300, додецилсульфата натрия 1,5,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,3 и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SH}$  0,5 добавляя  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  20 ч. и  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  80 ч.; про-

дят полим  
агроваш  
сыщают N  
из  $\text{CH}_2=\text{C}$   
= $\text{CHCN}$ .  
( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CS  
лодильни  
р-ра. Из  
вытгива  
работке п  
Получают

5П413.

N-диалки  
дом, и с  
N-dialkyl  
modified  
same. [K  
24.03.59.—  
крилонит  
ценными  
размаче  
лотными  
лими) и  
ки исп  
или мет  
( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>N  
ильные  
гут прим  
нового  
безаота  
акрилов  
Привива  
мономер  
ная сме  
ПА — 60  
соб при  
полимер  
лимера  
жают п  
20–100°  
нич. р-  
у-бутир  
эмульси  
и ката  
фаты, K  
зательн  
напр. г  
зультат  
меризу  
ризации  
амида р  
титоло  
канала-  
фита M  
20 час.  
и добав  
85% по  
в течен  
коагули  
полиме  
ченные  
ют т. р.  
5П414  
группу  
Victo  
the rec  
vinyl p  
Пат. С  
лонитр  
лучше  
красит  
лимер  
ми мо

изделий. дят полимеризацию при 45° в течение 5 час. Непрореагировавший мономер отгоняют с паром. Полимер насыщают NaCl и фильтруют, получают 15 ч. сополимера из  $\text{CH}_2=\text{CHCNCH}_2=\text{CCl}_2$  (I), содержащего 56%  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ . Смесь из (в вес. ч.) I 20, стабилизатора 1%,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  75,  $\text{HCONH}_2$  5 обрабатывают с обратным холодильником до получения прозрачного прядильного р-ра. Из р-ра формируют волокно в водн. ванну, сушат, вытягивают в 4 раза при 120°, подвергают термич. обработке при 150° в течение 30 мин. под натяжением. Получают волокно, устойчивое к глажению при 190°.

А. Б. 5П413. Полиакрилонитрил, модифицированный N-диалкиламиноалкилакриламидом или -метакриламидом, и способ его получения. Соовер Harry W., Jr. N-dialkylaminoalkyl acrylamide and methacrylamide modified polyacrylonitriles and process for preparing same. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2879255, 24.03.59.—Патентуется новый класс привитых полиакрилонитрилов (ПА), волокна из которых обладают ценными физ. свойствами (малая усадка, высокая т-ра размягчения и др.), хорошей окрашиваемостью (кислотными, ацетатными, прямыми и кубовыми красителями) и повышенной гигроскопичностью. Для прививки используются N-диалкиламиноалкилакриламиды или -метакриламиды (I) общей ф-лы  $\text{CH}_2=\text{CRCONH}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_1\text{R}_2$ , где R — водород или  $\text{CH}_3$ , R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> — алкильные группы с 1—4 атомами C и  $1 < n < 4$ . I могут применяться в смесях, содержащих до 30% олефинового мономера (напр., винилацетата, бутирата или бензоата, метил- и бутилметакрилата, винилхлорида, акриловой, малеиновой или итаконовой к-т и т. п.). Прививаемый ПА может содержать до 10% других мономеров. В составе полимера I (или соответствующая смесь мономеров) должен составлять 5—40%, а ПА — 60—95% по весу. Большое значение имеет способ прививки: сначала на 70—100% (лучше на 100%) полимеризуют I, а затем, не выделяя полученного полимера из смеси, добавляют мономер ПА и продолжают полимеризацию. Ее можно проводить при т-ре 20—100° (лучше при 30—75°) в водн. среде или в органич. р-рителе (ацетонитрил, N,N-диметилформамид, γ-бутиролактон, бензол и т. п.), как в р-ре, так и в эмульсии. Процесс ускоряют облучением УФ-лучами и катализаторами (органич. перекиси, азины, персульфаты,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и т. п.) в кол-ве 0,001—2% по весу. Желательно применение 1—2% регуляторов роста цепи, напр. гексил- или додецилмеркаптанов. Худшие результаты получаются, если сначала на 70—100% полимеризуют ПА, а затем вводят I и продолжают полимеризацию. Пример. 1 г диметиламинопропилакриламида растворяют в 70 мл воды, содержащей 1 мл тергитола N4 (Na-соль сульфокислоты 7-этил-2-метилтудеканола-4), 0,05 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (II) и 0,05 г метабисульфита Na (III). Р-р встраивают при 35° в течение 30 час., полученную эмульсию охлаждают до ~20° и добавляют к ней 9 г ПА, 0,1 г II и 0,1 г III и 0,7 г 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Полимеризацию продолжают при 35° в течение 8 час., после чего полученную эмульсию коагулируют насыщ. р-ром NaCl и отфильтровывают полимер, который затем промывают и сушат. Полученные из него волокна хорошо окрашиваются и имеют т. размягч. 240—250°.

В. Штукер 5П414. Полиакрилонитрил, содержащий в цепи группу бис-(2-хлорэтил)-винилфосфоната. Sh a s h o u Victor E. Acrylonitrile polymer composition containing the recurring unit of a polymerized bis-(2-chloroethyl)-vinyl phosphonate. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2888434, 26.05.59.—В целях придания акрилонитриловым волокнам высоких антистатич. свойств, лучшей окрашиваемости ацетатными и основными красителя, а также огнестойкости, рекомендуется полимеризовать акрилонитрил (или его смеси с другими мономерами) совместно с бис-(2-хлорэтил)-винил-

фосфонатом (I)  $\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . Для получения I можно исходить из  $\text{PCl}_3$ , который вводят в р-цию с 3 молями окиси этилена. Полученный  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$  изомеризуют нагреванием в  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ , а последний подвергают действию щелочи.

В. Штукер 5П415. Производство пряжи из акрилонитрильных полимеров. Фудзисаки Йосисато, Кобаяси Хидэхико [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1364, 25.02.57.—Готовят 14%-ный р-р полиакрилонитрила в диметилформамиде при 70°, прядут волокно в р-р метилсалицилата при 80° (100° или 120°) и вытягивают его в 7, 11 или 13 раз; получают волокно прочностью 3,2; 3,8 или 4,1 г/денеж. А. Б.

5П416. Метод придания извитости акриловым волокнам. Spence Thomas C., Funk Robert B., Woessner Harry N. Method for crimping acrylonitrile polymer fibers. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2917806, 22.12.59.—Способ включает получение сильно набухшего волокна, содержащего воду (> 1 ч. воды на 1 ч. полимера), придание извитости волокнам, проходящим в виде плоского жгута через спец. устройство под действием силы 3,5—70 кг/см<sup>2</sup> (оптимально 3,5—10,5 кг/см<sup>2</sup> сечения волокна) в течение ~5 сек., транспортировку и сушку волокна в свободном состоянии при т-ре 100—150°. Пример. Р-р 1 ч. полиакрилонитрила со средним мол. в. 30 000—35 000 в 10 ч. 60%-ного водн. р-ра  $\text{ZnCl}_2$  с вязкостью 2200 пуаз при 25° выдавливается через фильеру с числом отверстий 15 000, диаметром отверстия 0,06 мм в осадительную ванну, представляющую собой 43%-ный водн. р-р  $\text{ZnCl}_2$ . Т-ра прядильного р-ра 30°, т-ра осадительной ванны 15°. Далее собранные в жгут волокна промываются дистил. водой до содержания  $\text{ZnCl}_2 < 0,05\%$  и вытягиваются в ~12 раз, после чего денеж плоского жгута составляет ~100 000, ширина его 25 мм, толщина 0,5 мм. Таким образом получают волокно, содержащее 2 ч. воды на 1 ч. полимера. Волокно при ~20° поступает со скоростью 60 м/мин для придания извитости через питающие вальцы в устройство сальникового типа с диам. 40 см с общей компрессией 80 кг. Размеры устройства при этом установлены из расчета времени нахождения в нем волокна ~3 сек. при весе волокна ~1,8 кг. После выхода из устройства волокна, имеющие 2 извитка на 1 см, поступают на транспортную сушилку с т-рой 140° и сушатся в течение 10 мин. После сушки и усадки волокно 3 денеж (с 3 извитками на 1 см) поступает на резку.

А. Волохина 5П417. Полиамиды на основе дифениладипиновой кислоты. Frank Charles E., Greenberg Harry. Polyamides from diphenyladipic acid. [National Distillers and Chemical Corp.]. Пат. США 2880196, 31.03.59.—Рекомендуется получать полиамидные волокна, используя в качестве дикарбоновой к-ты симметричную дифениладипиновую к-ту (I), ее производные, содержащие алкильные группы в бензольных ядрах, а также смеси I с другими дикарбоновыми к-тами подходящего строения (адипиновой, пропковой, себациновой и т. п.). В. Штукер

5П418. Получение транс-1,4-циклогександиметанола. Hasek Robert H., Knowles M. B. Preparation of trans-1,4-cyclohexanedimethanol. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2917549, 15.12.59.—Исследование относится к способу получения транс-1,4-циклогександиметанола (I), применяемого в качестве исходного в-ва для получения полиэфирных и полиамидных волокон, который в отличие от цис-изомера (II) обеспечивает получение полимера с высокой т-рой плавления. Согласно этому способу, смесь (С), содержащая 75% I и 25% II, получается гидрогенизацией (под давл. ~893 атм и при т-ре ~250°) эфира 1,4-циклогександикарбоновой к-ты в присутствии окисей меди и хрома как катализаторов. Из С выделяют I кристаллизацией, пользуясь



тем, что его т. пл.  $67^\circ$  выше т-ры плавления II, равной  $43^\circ$ . Остаток богат I, но не используется за отсутствием способа изомеризации (II) смеси. В связи с этим патентуется состав катализатора, позволяющего изомеризовать остаточную С и довести в ней содержание I снова до 75%. Катализатором могут служить алкогалаты (метилаты, этилаты, изопропилаты, бутилаты и др.) лития, натрия, калия, кальция и алюминия и их смеси, алкогалаты самого I, а также в-ва, способные образовать катализатор в момент р-ции (гидроксиды и оксиды указанных металлов, сами металлы, литий-алюминий-гидрид, борогидриды Na, K и Li и др.). В паровой фазе II ведется при  $300-450^\circ$ , а в жидкой при  $200-300^\circ$  и требует пониженного, атмосферного или повышенного давления. При кол-ве катализатора, равном 0,5—5% по весу, II требует от 5 мин. до 3 час. Примеры катализаторов: 1% метилата Na или 0,1—0,14% металлич. Na или 0,5% NaOH и др.

**5П419.** Способ производства окрашенных синтетических полиамидных и полиэфирных волокон. Twitcheit Harry James, Wild Arthur Scott. Process for manufacture of coloured synthetic polyamide and synthetic polyester fibres. [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 820975, 30.09.59.—Во избежание аггломерации частиц пигментов, добавляемых к расплавленному полиамидному и полиэфирному смолам (С) перед прядением, рекомендуется следующий способ их окрашивания фталогаланиновыми красителями (ФК), устойчивыми к р-рителям и нагреванию, а также сажей. Готовят суспензию ФК в алифатич. к-те, смешивающейся с водой (муравьиная и т. п.). Эту суспензию смешивают с р-ром подлежащей окрашиванию полиамидной смолы в той же к-те. Смесь разбавляют водой до получения осадка, состоящего из ФК и С, после чего осадок отфильтровывают, промывают, сушат, измельчают и добавляют к основной массе С. Осадок ФК и С должен содержать 60—150 ч. ФК на 100 ч. С.

**5П420.** Матирование полиамидного волокна солями насыщенных алифатических дикарбоновых кислот. Pietrusza Edward W., Winckhofer Robert C. Duller article consisting of a polyamide and a normal metal salt of a saturated aliphatic dicarboxylic acid. [Allied Chemical Corp]. Пат. США 2919258, 29.12.59.—Обычные матирующие в-ва (МВ) для полиамидных волокон (В) снижают их прочность к старению и к светопогоде. Поэтому рекомендуется новый способ придания матовости изделиям из полиамидов (в особенности В из капролактама, полученным в присутствии  $H_2PO_4$  как катализатора). В качестве МВ рекомендуются (в кол-ве 0,1—5% к весу В) натриевые, бариевые, кадмиевые, свинцовые, но лучше всего кальциевые или алюминийевые соли предельных алифатич. двухосновных к-т, напр. нормальные адипаты Ca или Al. Эти МВ растворяются в расплаве полиамида и проявляют свое матирующее действие только после его охлаждения и вытягивания. По-видимому, их действие частично обусловлено наличием в волокне до 1% остатков фосфорных к-т, с которыми рекомендуемые МВ связываются. Указанные МВ могут вводиться в В различными способами: напр. можно добавлять их к мономеру капролактама до полимеризации, но лучше гранулированный полимер с частицами величиной  $\sim 1,25$  мк хорошо смешать с сухим МВ в виде частиц с диам. 5 м.

**5П421.** Фильтровальные материалы. Smith Walter J. Spinneret filter pack. [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2904828, 22.02.59.—В качестве фильтровального материала (Ф), употребляемого перед фильерой при формировании волокна из расплава, рекомендуется использовать плотную стеклянную ткань (СТ) весом 0,15—1,5 кг/м<sup>2</sup> и с числом нитей пряжи 8—36 на 1 см, сработанную из волокон диам.

0,0008—0,004 мм. Возможность использования такой СТ объясняется тем, что под давлением расплава ее крупные отверстия закрываются и фильтрование происходит только через промежутки между филаментными волокнами. В рекомендуемой конструкции фильеры расплав по трубе поступает в сборную камеру, дно которой служит Ф из двух слоев довольно грубой стальной сетки (СС), слоя (слоев) СТ и еще двух слоев СС. Слои СС механически поддерживают заготовку между ними СТ. В другой конструкции СТ опирается на перфорированную пластину. Такой Ф непосредственно прижат к расположенной ниже фильере, которая сверху (т. е. со стороны Ф) снабжена концентрич. и радиальными бороздками (Б), в которых и расположены отверстия. Б служат для облегчения движения профильтрованного расплава к отверстиям. Фильера и лежащий на ней Ф удерживаются рвантом кольцевой гайки, навинчивающейся снизу на сборную камеру.

**5П422.** Метод вытягивания синтетических полиамидных волокон при нагревании. Цуруга Мотохиро, Сэки Хироюки. [Нихон рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 5816, 1.08.57.—Вытягивание волокон проводится в 2 стадии: сначала при  $40-100^\circ$ , затем при т-ре  $> 400^\circ$ . См. РИХим, 1956, № 1, 1368, А. Б.

**5П423.** Установка для получения филаментарного синтетического волокна из расплава. Нака Хироэси. [Тайкоку дзиндзю кэиси кабусики кайся]. Японск. пат. 2059, 9.04.59.—Полимер загружают в бункер. Из бункера полимер поступает в расположенный под ним резервуар, состоящий из цилиндрич. части и конусообразной, разделенных сеткой, поддерживающей полимер. Цилиндрич. часть резервуара имеет наружную обогревательную рубашку. Сверху на твердый полимер подается горячая жидкость. Расплавы скопляются в конусообразной части цилиндра и через отжимные вальцы поступают к отверстиям фильеры.

**5П424.** Аппаратура для уменьшения усадки и ползучести термопластичных нитей. Winckhofer Robert C. Apparatus for reducing shrinkage and creep of thermoplastic yarns. [Allied Chemical Corp.]. Пат. США 2859472, 11.11.58.—Аппаратура, предназначенная для снижения усадки и уменьшения ползучести термопластичных нитей, напр. нитей из поликапролактама и полиакрилонитрила, состоит из вытяжного приспособления (вытяжного ролика и устройства — разделителя для создания шага нити на приспособлении) и цилиндрич. обогреваемой поверхности, расположенной с двух сторон ролика и соприкасающейся с волокном при его движении вокруг вытяжного ролика и разделителя. Дан рис.

**5П425.** Получение вискозного шелка со структурной оболочки. Lytton Marion R. Producing all skin viscose rayon. [American Viscose Corp.]. Пат. США 2908581, 13.10.59.—Для получения вискозного шелка, имеющего только структуру оболочки и повышенную разрывную прочность, предлагается добавлять в вискозу модификатор — продукт конденсации алкиланилина с оксидом этилена или другими алкиленоксидами. В примере добавляется в вискозу продукт конденсации парадодиланилина с 20 молями оксиды этилена. Вискоза получается путем двухступенчатого ксантогенирования: сперва дается 36% сероуглерода и ксантогенирование продолжается 2,5 часа. Полученный ксантогенат растворяется в разб. щелочи, после чего в р-р вносится еще 5% сероуглерода и производится доксантогенирование. Получается вискоза, содержащая 7% целлюлозы и 6% NaOH. К свежеприготовленной вискозе добавляется модификатор, и перемешивание продолжается еще 0,5 часа. На придание направляется вискоза с солевым индексом 10,6. Кол-во модификатора равно 1% от веса целлюлозы. Выпрядается нить № 4 (120 волокон). Скорость прядения равна 22 м/мин. Осадительная ванна содержит 7,5% серной к-ты, 8,1%

сульфата равна  $58^\circ$  —онной ван —дильную ченный п ную проч ром сост соответс 5П426.

Поско к ли рёйён Для полу р-ру, сод и 40% М 2 час. пр держати аффра 1% щую  $H_2S$  ростью 60 для прир 5П427.

неу J. K and appre Chemical покрыти персиям конц-ия шина по получени туюсь к вающий мое K в и погру из K'. З родкой, ления: п второе, с те с пок дисперс зубренн рованыи течет на кает чер ный нем ление K маемой ления л конц-ии отделен постоянно дисперс 5П428.

медноам Verfahr Kupfero A.-G.). П соб поз постю ваннах, нитраты или ни соедине лей мож медноам лилозы рез фи тельну кальци меди, и вытяги к-той и 5 денье состоян ние в с

сульфата цинка и 21% сульфата натрия, т-ра ванны равна 58°. Затем нить вытягивается в пластификационной ванне на 82% при 95°. Нить принимается в прядильную центрифугу и отделяется в куличе. Полученный шелк отличается мягкостью и имеет разрывную прочность — в сухом состоянии 30,6 ркм, в мокром состоянии — 23,4 ркм. Удлинение шелка равняется соответственно 22 и 27%. А. Пакшвер

**5П426. Способ получения вискозного волокна.** Лосюка Йосихидэ, Мацуо Цутому. [Кураиси рёйёи кабусики кайся]. Японск. пат. 4169, 25.06.57.—Для получения поливинилсактогената натрия (I) к р-ру, содержащему 10% поливинилового спирта (ПВ) и 40% NaOH, добавляют, перемешивая в течение 2 час. при 25°, CS<sub>2</sub> в кол-ве 30% от веса ПВ. Р-р, содержащий (вес. ч.): целлюлозы 7, I 1, щелочи 6, петр. эфира 1%, после созревания прядут в ванну, содержащую H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 33, ZnSO<sub>4</sub> 0,8 при т-ре 50° со скоростью 60 м/мин и обрабатывают в водн. ванне при 90° для придания усадки. А. Б.

**5П427. Метод покрытия пленок.** Womack Sidney J., Kahn Harry A., Keating John F. Method and apparatus for roll coating webs. [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2918393, 22.12.59.—При покрытии целлофановых пленок (II) и т. н. водн. дисперсиями в-в, П абсорбируют из них воду, поэтому концы дисперсий со временем меняется. От этого толщина покрытия на П оказывается непостоянной. Для получения П с покрытием постоянной толщины патентуется конструкция корыта (K), из которого намазывающий валик (НВ) забирает дисперсию. Рекомендуемое K внутри содержит меньшее корыто K', в которое и погружен НВ, т. е. дисперсия забирается последним из K'. Закрывающее K' корыто K продольной перегородкой, расположенной под K', разделено на два отделения: первое, куда поступает свежая дисперсия, и второе, откуда вытекает дисперсия, бывшая в контакте с покрываемой П. Из первого отделения K свежая дисперсия поступает в K', переливаясь через его зазубренный борт (но можно сделать борт K' перфорированным) и в K' соприкасается с НВ. В K' дисперсия течет навстречу вращающемуся НВ и ее избыток стекает через зазубренный второй борт K', расположенный немного ниже первого, и попадает во второе отделение K. Сюда же поступает избыток дисперсии, снимаемой с П выравнивающим ножом. Из второго отделения K дисперсия отводится для приведения ее концы к норме, после чего снова поступает в первое отделение K. Описанная конструкция обеспечивает постоянство концы, постоянство скорости течения дисперсии повсюду, где ее забирает НВ. В. Штуцер

**5П428. Способ получения волокон и пленок из медноаммиачного раствора целлюлозы.** Frind Horst. Verfahren zur Herstellung von Fäden und Filmen aus Kupferoxydammoniakcelluloselösung. [J. P. Bemberg A.G.]. Пат. ФРГ 1053719, 10.09.59.—Рекомендуется способ получения гидратцеллюлозных волокон с крепостью 3—5 г/дене путем придания с вытяжками на ваннах, содержащих щел. и щел.-зем. соли и галоиды, нитраты, формиаты или ацетаты меди, цинка, кадмия или никеля, образующие растворимые комплексные соединения с аммиаком. При отсутствии щел.-зем. солей можно применять сульфаты и карбонаты. Напр., медноаммиачный р-р целлюлозы, содержащий 9% целлюлозы, 6,5% аммиака и 3,8% меди, продавливают через фильеру с диаметром отверстия 0,1 мм в осадительную ванну, содержащую 0,8 моль/л хлористого кальция, 3,7 моль/л аммиака и 0,1 моль/л двуххлористой меди, и быстро скоагулированное волокно подвергают вытягиванию на 150%. После разложения соляной к-той и отмычки меди и к-ты получают нить с титром 5 дене и следующими показателями: крепость в сухом состоянии 5,2 г/дене, в мокром — 4,4 г/дене; удлинение в сухом состоянии 8% и в мокром — 5%. Р. И.

**5П429. Способ получения ацетатного волокна.** Мацуда Йосиро, Сайто Хидзо, Абэ Хироси. [Дай Нихон саруроидо кабусики кайся]. Японск. пат. 8296, 27.09.57.—Очищенную древесную целлюлозу (100 г) обрабатывают 100 г CH<sub>3</sub>COOH, ацетируют смесью, содержащей (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O 300 г, CH<sub>3</sub>COOH 300 г и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 г. После окончания ацетилирования добавляют смесь из 12,7 г воды и 50,8 г 35%-ного р-ра Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Смесью нагревают при 55° 17 час., добавляют р-р 11,2 г 35%-ного Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, разбавляют 328 г 37%-ной CH<sub>3</sub>COOH в течение 30—60 мин., выдерживают при 30° 3 часа, смешивают с 12,9 г 40%-ного р-ра (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb и фильтруют. Из фильтрата формируют волокно в коагуляционную ванну, содержащую CH<sub>3</sub>COOK 30 ч., CH<sub>3</sub>COOH 20 ч., 50% воды. Полученное волокно вытягивают в 1,3 раза, промывают водой и сушат. Получают ацетатное волокно с прочностью 1,4 г/дене, удлинением 30%. А. Б.

**5П430. Способ получения искусственного волокна из глобулина.** Dévényi Tibor, Sajgó Mihály, Lakner Kálmán, Földes Pál. Eljárás globulin műszál előállítására. Венг. пат. 145824, 31.12.59.—Предлагаемый способ изготовления прядильного р-ра из глобулина (Г) любого растительного происхождения (соя, земляной орех, подсолнечник и т. д.) отличается тем, что набухание и растворение Г осуществляется при 20—25° в течение 20—30 мин. в присутствии 0,1—0,7% тиаголиколовой к-ты в 14%-ном р-ре NaOH; в качестве пластификатора и для ускорения эвакуации к р-ру прибавляют 0,5—1,5% октилового спирта. Созревание р-ра длится ≤ 3—5 час. 250 г Г (из зерен подсолнечника) обрабатывается при 20—25°, 470 мл воды, содержащей 3,5 мл тиаголиколовой к-ты и 3,5 мл глицерина, при этом происходит набухание полимера; после 30 мин. прибавляют 125 мл 14%-ной NaOH и 10,5 мл октилового спирта; после полного растворения р-р оставляют на 4 часа и разбавляют (для регулирования вязкости) 155 мл воды; готовый ~25%-ный р-р Г, годный для дальнейшей переработки в волокно. С. Розенфельд

См. также: Продукты лесохимии как сырье для произ-ва искусственного волокна 5М10. Непрерывный способ излучения полиакрилонитрила 5П138. Способ получения растворимого в воде поливинилового спирта 5П132. Стабилизация полиолефинов против деструкции под действием тепла, света и кислорода 5П110. Монокристаллы найлона 5П13. Исследование структуры полиамидов, полученных методом поликонденсации на границе раздела фаз 5П14. Изучение тонкой молекулярной структуры ориентированных гидратцеллюлозных волокон 5П16. Образование полиэтилтерефталата путем переэтерификации 5П62. О гетероцепных полиэфирах 5П63, 5П66. Целлюлозы для ацетатного волокна 5П505. Применение терилового волокна в качестве армирующего материала для пластмасс 5П44. Очистка воздуха в вискозном произ-ве 5П436.

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор А. П. Хованская

**5П431. Целлюлозно-бумажная промышленность Урала.** Василевский С. А. «Бум. пром.-сть», 1960, № 10, 4—5

**5П432. Перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности.** Джаилилов Х. «План. х-во», 1960, № 10, 69—78

**5П433. Экономическое преимущество современных процессов производства целлюлозы.** Emery Roy W. Recent pulping processes show advantages in cost comparisons. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 15, 54—57 (англ.).—Приведены результаты анализа, показываю-

щие экономич. целесообразность использования в композиции газетной и журнальной бумаг целлюлозы, получаемой при варках с высоким выходом (сульфитная и бисульфитная варки на Na-основании) вместо полубеленой крафт-целлюлозы. М. Белецкая

5П434. Данные по анатомии древесины в связи с ее пригодностью для производства целлюлозы и с лесоразведением. Dadswell H. E., Wardrop A. B. Some aspects of wood anatomy in relation to pulping quality and to tree breeding. «Appita», 1960, 13, № 5, 161—172. Discuss., 173 (англ.).—Обзор. Для хвойных пород характерна структурная однородность клеток, образующих древесину (Д); установлен ряд простых корреляционных отношений между анатомич. признаками Д и выходом и качеством целлюлозы (Ц). На основании анатомич. признаков можно судить о выходе и качестве Ц, в частности об ее механич. свойствах. Зависимости для Д лиственных пород сложнее из-за большего разнообразия в структуре клеток, образующих Д. Выхл. 27 назв. А. 3.

5П435. О трахеидных и паренхимных лучевых клетках хвойной балансовой древесины. Смола в паренхимных клетках и каналах хвойных. IV, V. Nyrén V., Back E. The dimensions of tracheidal and parenchymatous ray cells of pinus silvestris pulpwood. The resin in parenchymatous cells and resin canals of conifers. IV, V. Svensk papperstidn., 1959, 62, № 17, 587—593; № 19, 681—686 (англ.; рез. шведск., нем.).—IV. Проведено исследование размеров трахеидных и паренхимных клеток лучей для выяснения возможности уменьшения содержания смолы в целлюлозе методами фракционирования.

V. Относительное кол-во (по весу) клеток сердцевинных лучей в сумме с клетками вертикальной и других типов паренхимы (в сульфатной целлюлозе из *Pinus silvestris*), найденное методом фракционирования, составило ~8%. Весовое отношение кол-ва трахеидных и паренхимных клеток приблизительно соответствовало 7:3. Часть III см. РЖХим, 1960, № 24, 99043. Ю. 4.

5П436. Содержание ядровой древесины в отходах при переработке дугласовой пихты. Samuels R. M., Glennie D. W. Heartwood content of Douglas-fir mill residues. «Forest Prod. J.», 1959, 9, № 10, 384—385 (англ.).—Ядровая древесина (ЯД) дугласовой пихты (ДП) отличается от заболони (З) в процессах произ-ва целлюлозы (Ц). Авторы исследовали содержание ЯД и З в отходах при промышленной переработке ДП на Ц и в лесопильных отходах фанерного произ-ва. Из этих отходов вырабатывают щепу, направляемую для переработки на Ц. Применен метод окрашивания древесины 0,04% р-ром в 50%-ном спирте бромкрезоловелего, окрашивающего ЯД в желто-оранжевые цвета, а З — в зеленый цвет. После окраски можно отделить щепу из ЯД от щепы из З. Оказалось, что в весенней древесине ДП (независимо от диаметра ствола) и в отходах лесопильного произ-ва содержится ~65% ЯД. Содержание ЯД в отходах фанерного произ-ва достигает 73—78%. А. 3.

5П437. О взаимосвязи между свойствами соломенной целлюлозы и соломы. Muller F. M. On the relationship between properties of straw pulp and properties of straw. «Tappi», 1960, 43, № 2, A209—A208 (англ.).—Проведено морфологич., анатомич. и хим. исследование 8 образцов соломы ржи (РС), овса (ОС) и пшеницы (ПС) различных видов и с различных почв. В отношении анатомич. строения соломы мало отличаются одна от другой, главным отличием ОС является меньшая толщина стенок междоузлий. РС характеризуется низким содержанием нерастворимой золы (~1%) и высоким содержанием лигнина (17—18%), ОС — высоким содержанием эфирорастворимых в-в (~2%) и низким содержанием апетила (1,5%), ПС — высоким содержанием золы (~8%) и низким содержанием

α-целлюлозы (33%). Проведены варки по патронному и сульфитному способам всех образцов соломы в отделимости, полученные целлюлозы (Ц) отбелены в три ступени, отбеленная и неотбеленная Ц подвергнуты размолу. Общий выход Ц и отходов меньше всего для ОС, для нее же характерна и наибольшая потеря углеводов клеточных стенок и более высокое отношение α-целлюлоза/пентозаны. В отношении к отбеленности различий не наблюдается. Средняя продолжительность обезвоживания массы наименьшая для РС, наибольшая для ОС. Наилучшие показатели прочности для целлюлозы из РС, а наихудшие — из ПС. Низкие выходы масс из ОС объясняются хим. составом, процентом содержания листьев и толщиной стенок междоузлий. В. Высотский

5П438. Исследование природы гемицеллюлоз в бамбука (*Dendrocalamus strictus*). Часть I. Предварительное исследование. Karnik M. G. Studies in the nature of hemicelluloses from bamboo (*Dendrocalamus strictus*). Part I. Preliminary investigation. «Indian Pulp and Paper», 1960, 14, № 9, 427—429 (англ.).—Хлоритную холоцеллюлозу бамбука обрабатывали 5%-ным р-ром КОН (I), а затем 24% I при 20°. Из экстрактов выделяли гемицеллюлозы (ГЦ) осаждением их лед.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$  и равным объемом этанола. Фракция от обработки 5% I обозначена ГЦ-А, от обработки 24% I ГЦ-Б. Остаток — α-целлюлоза. В этих фракциях, после гидролиза их 1,0 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хроматографически определены сахара. Бамбук содержит 64,8% холоцеллюлозы к весу сухого в-ва. Выделено ГЦ-А 10,6%, ГЦ-Б 3,37% и α-целлюлозы 39,5%. ГЦ имеют в основном низкую степень полимеризации; по-видимому, они разрушаются при щел. варке и Ц получается с низким содержанием ГЦ. В бамбуке содержится пентозанов больше, чем гекозанов. Из 21% гекозанов, содержащихся в холоцеллюлозе, 2,73% устойчивы к щелочи и удерживаются α-целлюлозой. Во всех фракциях найдено больше всего ксиланов; кроме того, найдены глюкоза, арабиноза, галактоза и манноза. В. Высотский

5П439. Применение меченых атомов при исследовании пропитки древесины варочной жидкостью. Jensen Waldemar, Fogelberg B. C., Johanson Monica. Studies on the possibilities of using radioactive tracers to follow the penetration of cooking liquors into wood. «Papperi ja puu», 1960, 42, № 7, 389—400 (англ.; рез. финск.).—При исследовании процесса пропитки щепы в процессе варки предложено введение в варочную жидкость изотопа  $\text{Ca}^{45}$  с энергией β-излучения 0,25 Мэв и периодом полураспада 164 дня. Из щепы на различных стадиях пропитки изготовили тонкие срезы (радиальные и тангенциальные). Серии полученных срезов помещают на фотобумагу, на которой получается автордиограф объекта. Визуальной оценкой или же измерением с помощью фотометра исследуют скорость впитывания варочной жидкости, содержащей меченые атомы, внутрь щепы. Указана возможность применения других меченых атомов, излучающих γ-лучи, напр.  $\text{Na}^{24}$  или  $\text{Na}^{22}$ . А. Закощичко

5П440. Способы получения вискозной целлюлозы малой зольности. Нагродский И. А., Бум. пром-сть, 1960, № 4, 11—12.—Описаны результаты опытов, позволяющие, что поглощение целлюлозой Са из р-ра  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  происходит быстрее, чем из р-ра  $\text{CaCl}_2$ . Приведен ряд соображений и рекомендаций для снижения зольности вискозной целлюлозы при ее обработке на последних стадиях. Ю. 4.

5П441. Оценка вискозных целлюлоз с учетом белых получаемой из них вискозной пряжи. Sihtola Hannes, Kaila Ermo, Wigren Gunnar, Hackman Björn. On the evaluation of viscose yarn obtained with regard to the brightness of viscose yarn obtained therefrom 9th commun. on investigations into the viscose process. «Papperi ja puu», 1960, 42, № 4a, 259—261

(англ.; целлюлоз. вискоз. ВЦ по атому ной к, ев, к, бензол, таблети, верхно, резуль, нуо о) 5П441. луделл, ния го, holm, chemis, 643—6, ков, р, дереве, сульф, или с, из Li, жной, ние п, шени, ность, сульф, сосны, нейтр, прочн, тонко, больш, приме

5П4, венни, J. Pul, 5П4, тонко, преп, G., K, chara, of po, 1960, ного, резы, чья к, ке р, ратор, полу, ИК-с, чены, сталл, ЕЦ, к де, спек, шире, ласт, ние, 0,22

5П, но-, ност, rin, viou, micr, 42, ност, осно, 6-ла, р-ра, опр



(англ.; рез. финск.).—Для оценки качества вискозных целлюлоз (ВЦ) в отношении цвета получаемой из нее вискозной пряжи предлагается определять белизну ВЦ по так называемому методу таблетирования. По этому методу из вискозы добавлением воды и уксусной к-ты регенерируют целлюлозу в виде белых хлопьев, которые промывают р-ром  $\text{Na}_2\text{S}$ , воды, ацетона и бензола и сушат. Полученный порошок прессуют в таблетки (давл. 500—1000 атм). Измеряют белизну поверхности таблеток. Метод дает наиболее характерные результаты и позволяет производить более правильную оценку качества вискозной целлюлозы. А. З.

5П442. Сульфатная и нейтральная сульфитная полуцеллюлоза из *Liquidambar styraciflua* для изготовления гофрированного картона. Fahey D. J., Setterholm V. C. Sweetgum sulfate and neutral sulfite semichemical pulps for linerboard. «Tappi», 1960, 43, № 7, 643—650 (англ.).—Гофрированные картоны для ящиков, равноценные товарному картону из южных пород древесины, были изготовлены из смесей 25% нейтр. сульфитной полуцеллюлозы (ПЦ) (75%-ного выхода) или сульфатной целлюлозы (СЦ) (48%-ного выхода) из *Liquidambar styraciflua* и 75% сульфатной Ц из южной сосны. Прочность на раздирание и сопротивление перегибам была обратно пропорциональна повышению содержания ПЦ и СЦ из *L. styraciflua*. Прочность на продавливание не изменялась при замене сульфатной Ц из *L. styraciflua* крафт-целлюлозой из сосны, но несколько понижалась при введении в смесь нейтр. сульфитной ПЦ. Для получения необходимой прочности на продавливание необходимо понижать тонкость помола нейтр. сульфитной ПЦ значительно больше, чем сульфатной ПЦ из *L. styraciflua*, если применяются большие кол-ва твердой древесины.

Из резюме авторов  
5П443. Полуцеллюлоза из древесины пироокисленных пород. Кикучи Фумихико. «Сэйси когё», J. Pulp and Paper Ind., 1959, 8, № 12, 23—27 (японск.).

5П444. Классификация целлюлоз исследованием их тонкой структуры в ИК-спектре. Применение заделки препаратов в бромид калия. Hurtubise Fernand G., Krässig Hans. Classification of fine structural characteristics in cellulose by infrared spectroscopy. Use of potassium bromide pellet technique. «Analyst. Chem.», 1960, 32, № 2, 177—181 (англ.).—Исследование природного хлопкового пуха (ХП), небеленой целлюлозы безрезы (БЦ) и ели (ЕЦ) в ИК-свете показывает различия в их тонкой структуре и их отношении к обработке р-рами щелочи различной конц-ии. Заделка препаратов целлюлозы в бромистый калий обеспечивала получение четких измерений в некоторых участках ИК-спектра, трудно поддающихся наблюдению. Отмечены различия в ИК-спектре целлюлоз — степень кристалличности значительно выше у ХЦ, чем у БЦ или ЕЦ. Это определяет различия целлюлоз по отношению к действию р-ров едких щелочей. В этом случае ИК-спектры отражают происходящие изменения — по расширению основных участков ИК-спектра (напр., области, соответствующие 3,0—8,6 и 11,1  $\mu$ ). Расширение участка спектра при 3,0  $\mu$  составляет для ХП 0,22  $\mu$ , для БЦ 0,75—0,50  $\mu$  и для ЕЦ 0,48  $\mu$ .

А. Закозиков  
5П445. Микроколичественное определение *d*-глюконо- и *d*-глюкуронолактонов (при определении способности целлюлозы связывать основания). Ant-Wu Olli, Visapää Asko. The titrimetric behaviour of *d*-glucono- and *d*-glucuronolactone and their microquantitative determination. «Paperi ja puu», 1960, 42, № 8, 435—442 (англ.).—Для определения способности карбоксильных групп целлюлозы связывать основания исследованы титриметрич. р-ции *d*-глюконо-*d*-лактона (I) и *d*-глюкуронолактона в воде и разб. р-рах нейтр. солей. Разработан микроколич. метод определения названных лактонов отдельно и в смеси.

Исследована скорость разрыва лактонного кольца при различных pH и скорости достижения равновесия между лактоном и к-той для I. Из резюме авторов

5П446. О ферментативном распаде целлюлозы. Opderbeck Fritz, Wörner Günther. Über den enzymatischen Abbau der Cellulose. «Papier (BRD)», 1960, 14, № 4, 131—137 (нем.; рез. англ., франц.).—Исследовано ферментативное расщепление (ФР) целлюлозы (Ц) под действием фермента целлюлазы (Ф), образующегося в культурах *Aspergillus oryzae*. Действие Ф на Ц разного происхождения и неодинаково обработанные в процессе их получения различно, что зависит от мол. структур Ц. При размоле сульфитной облагороженной Ц или соломенной Ц ее ФР увеличивается. Действие Ф интенсивно протекает при 30° и зависит от конц-ии Ф, которая должна быть не выше некоторой оптимальной. Ц с одинаковой степенью размола в градусах PH ведут себя различно при ФР в зависимости от типа аппарата, в котором производили размол. При действии Ф на Ц из бука и ели значительно уменьшается степень полимеризации Ц, но растворимых продуктов ФР образуется мало (напр., 1,8%). ФР зависит от конц-ии и т-ры щелочи при облагораживании; эти факторы влияют на разрывление кристаллич. участков волокон. А. З.

5П447. Оксигенизация целлюлозы. Ода Эйдзи. «Ойси когё», J. Pulp and Paper Ind., 1959, 8, № 12, 35—39 (японск.).—Способы получения, применение. Библ. 16 назв. А. Х.

5П448. Способы регенерации химических реагентов при нейтрально-сульфитной варке полуцеллюлозы. Baczyńska Krystyna. Metody regeneracji chemicznych w procesie roztwarzania mas półcelulozowych metodą siarczynu obojętnego. «Przegl. papiern.», 1960, 16, № 1, 13—17 (польск.).—Известны две группы методов регенерации хим. реагентов из отработанных щелоков (Щ) от нейтр. сульфитной варки полуцеллюлозы. К первой группе относятся методы сжигания Щ (после сгущения) с дальнейшей обработкой полученного плава, напр. метод насыщения  $\text{SO}_2$ , окисления в сухом состоянии, метод Сульфокса, обработка  $\text{CO}_2$  и метод фракционного растворения плава. Ко второй группе относится метод Циммермана (окисление воздуха кислородом) и метод Говена (пиролиз щелока при высокой т-ре, без доступа воздуха). Экономически оправдывают себя регенерационные установки для предприятий мощностью  $\geq 100$  т полуцеллюлозы в сутки. Стоимость такой установки составляет 73% от регенерационной установки для сульфат-целлюлозного з-да мощностью 200 т целлюлозы в сутки. Е. Гурвич

5П449. Предполагаемый механизм хлорирования лигнина из хвойной древесины в кислой среде. Dence Carlton, Sarkanen Kyosti. A proposed mechanism for the acidic chlorination of softwood lignin. «Tappi», 1960, 43, № 1, 87—96 (англ.).—Приведены результаты хлорирования в кислой среде (pH 1 и 5) лигносульфоновой к-ты, выделенной из отработанных щелоков сульфитной варки еловой древесины, древесной муки и модельных  $\alpha$ -в сходного с лигнином строения — вератрового, ванилинового и  $\alpha$ -оксibenзилового спиртов. При хлорировании замещение хлором в бензольном ядре происходило у  $\beta$  атома С. Во всех случаях отмечено отщепление и замещение хлором боковых цепей у 1-го атома С. По-видимому, отщепляются и боковые группы природного лигнина ели при хлорировании без его выделения из древесины. Отщепляемые остатки после дополнительного хлорирования в кислой среде получены в виде тетрахлоргваякола. При хлорировании в водн. среде отщепляются метоксильные группы, при этом образуются хлорзамещенные пирокатехины и в дальнейшем хлорзамещенные бензохиноны. При смещении pH от 1 до 5 усиливается окислительное действие хлора и замещение в ядре затрудняется. А. Закозиков

5П450. Улучшение регенерации щелоков в сульфатном процессе. Pech Anthony W. Improvements in the kraft recovery process. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 3, T206—T211, T217 (англ.).—Описано развитие и современное состояние произ-ва сульфатной целлюлозы (Ц) и выработки крафт-бумаги (главным образом в США и Канаде). На сульфат-целлюлозных з-дах побочными продуктами являются скипидар и талловое масло. Тепло от сжигания черных щелоков и коры наиболее экономично используется на з-дах США, где за его счет вырабатывается большое кол-во электроэнергии и производственного пара.  $\text{CaCO}_3$  возвращают в произ-во после обжига в виде извести. Возросла экономичность произ-ва и резко уменьшены потери (твердого сырья, со сточными водами и в виде газообразных в-в). Рассмотрены улучшения, достигнутые в конструкции варочных котлов, в обезвоживании, в применении многокорпусных выпарок, в регенерации черных щелоков. А. З.

5П451. Методы регенерации отработанного щелока при производстве полуцеллюлозы. Судзуки Такаси. «Сэйси корё, J. Pulp and Paper Ind.», 1959, 8, № 12, 28—32 (японск.).

5П452. Удаление осадков. Blosser Russell O. Sludge disposal. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 3, T195—T199 (англ.).—На ряде предприятий целлюлозной пром-сти ежесуточно образуется огромное кол-во осадков (О) (до 50 т в сутки с объемом до 950 м<sup>3</sup>), удаление которых является наиболее трудно разрешаемой проблемой. Рассмотрены вопросы сбора О, их отделения от сточных вод, возможности их рационального использования: напр., в качестве клеящего материала при произ-ве древесных плит, в произ-ве пористого мелкого кирпича, а также посредством переработки О с применением микроорганизмов. А. З.

5П453. Расширение замены бумаги пластмассами. Hegeman George B. Plastics make a dent in paper markets. «Chem. Engng», 1960, 67, № 10, 88, 90, 92 (англ.).—В настоящее время происходит массовая замена бумаги на пластик. массы. В 1958 г. около 400 000 т бумаги заменено 280 000 т пластмасс. М. Нагорский

5П454. Определение минимальных уровней массы в чане при непрерывном перекачивании. Olmstead P. J. Determining minimum chest levels for continuous pumping applications. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 9, 30—31 (англ.).—Дан метод расчета миним. уровня в массовом чане, обеспечивающего бесперебойную работу центробежного насоса при непрерывном перекачивании бумажной массы. Приведен пример подробного расчета. М. Белецкая

5П455. Влияние мелкого волокна в воде для разбавления массы на точность регулирования концентрации массы. Halme Matti. Laimennusveden kuitupitoisuuden vaikutus sakeudensäädön tarkkuuteen. «Pape-ri ja puu», 1960, 42, № 4a, 235—237 (финск.; рез. англ.).—Математическое исследование влияния содержания в оборотных водах бумагоделательной машины мелкого волокна (МВ) на точность регулирования консистенции массы показало, что большей частью вызываемая содержанием МВ ошибка в работе регулятора консистенции массы меньше точности работы самого регулятора. Освобождение оборотных вод от МВ не является необходимым и ведет только к перегрузке оборудования по улавливанию волокна. Рассматривается разбавление массы подачей воды в массовый насос. А. З.

5П456. Установка выпускной губы напорного ящика по отношению к сетке бумагоделательной машины. Nelson Herbert C. Paper machine inlet performance in relation to the fourdrinier wire. «Tappi», 1960, 43, № 4, 330—342 (англ.).—Рассмотрены требования, предъявляемые к выпускной щели бумагоделательной

машины в отношении ее функций и гидравлич. характеристики. Представлены данные стендовых и лаборатор. измерений, характеризующих спец. распределители потока и различную установку выпускной щели. Дано обсуждение зависимости между установкой выпускной щели и углом выхода струи, представляющей интерес для конструкторов и операторов. С. Иванов

5П457. О прессовании на бумагоделательной машине. Sulatycki R. W. A few thoughts on paper machine pressing. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 3, T109—T132 (англ.).—В статье дан анализ явления, происходящих в зоне прессования, а также влияний положения камеры и значение вакуума. Объясняются причины благоприятного влияния твердости резины и малого диаметра отверстий вала. Бомбировка прессовых валов увеличивает стоимость резиновой рубашки, способствует разрушению сукна и вызывает увеличение скорости сукна и бумаги в центре вала. Это вызывает неровное прессование бумаги вдоль вала и создает трение между верхним валом и листом. Целесообразно применение небомбированных валов с центральным размещением последних. Для выполнения этого условия необходимо найти практич. решения. Высказаны некоторые соображения по данному вопросу. С. Иванов

5П458. Влияние атмосферного давления на процессы бумагоделательного производства. Rettori A. Pression atmosphérique et papeterie. «Papeterie», 1960, 82, № 4, 261, 263, 265, 267 (франц.).—Обзор. Влияние атмосферного давления на отбор воды из бумажного полотна на регистровой части, сосунах и прессах бумагоделательной машины. М. Белецкая

5П459. Полузаводская проверка процессов в бумажном производстве. Lamb Charles A. Verification problems in papermaking. «Tappi», 1960, 43, № 4, A151—A156 (англ.).—Изложены результаты исследования работы полузаводской установки, копирующей работу мокрой части бумагоделательной машины. Установлены причины образования при отливе бумажного полотна на сетке скоростной бумагоделательной машины дефектов в виде полос и желобков, получающихся из-за неоднородности потока массы, ударяющегося о сетку. С. Иванов

5П460. Современное состояние производства рисовой бумаги. Симура Хитоси. «Сэйси корё, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 3, 213—219 (японск.).

5П461. Производство бумаги-восковки из полуцеллюлозы. Мори Норио. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 12, 836—841 (японск.).

5П462. Обработка бумаги смолами. Фудзи Идзюо. «Дзюси како, Resin Finish. a Applic.», 1960, 9, № 6, 301—303 (японск.).

5П463. Бумага, обработанная полиорганосилоксанами. Кавагути Нобухиса, Кобаяси Ясүфуса. «Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1960, 9, № 6, 352—357 (японск.).

5П464. Электропроводящие и не электроизующиеся бумаги. Hayek Mason. Electrically-conductive and staticfree papers. «Tappi», 1960, 43, № 2, 105—112 (англ.).—Одни и те же в-ва уменьшают способность бумаги (Б) электризоваться при трении и увеличивают электропроводность бумаги (ЭП). Для увеличения ЭП требуется введение указанных в-в в Б 0,5—4,0%; для устранения электростатич. эффекта можно вводить в-ва в кол-ве 0,05—0,5% по весу волокна. Описана методика измерения статич. электричества (СЭ) на Б; результаты измерения выражают величиной  $\lg R_s$  — уд. поверхностного сопротивления Б. Более сложно определение  $\lg R_v$  — величины сопротивления бумаги по всей массе листа. Установлено, что  $\lg R_s$  с изменением относительной влажности воздуха на 1% изменяется на 0,040—0,074. Для нанесения в-в, увеличивающих ЭП, лучше всего пользоваться на-

сеином  
бумаги,  
и их на-  
в-в толь-  
непрер-  
ются сп-  
ды (бен-  
трихлор-  
тилкетон-  
ния в б-  
солей ам-  
ров соде-  
5П465.  
terie», 1  
(франц.)  
дит свед-  
лучения  
в-в (рас-  
эти в-ва  
пром-сти  
5П466.  
L. Zum  
Rundsch  
отбелив-  
пром-сти  
ная вод-  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   
ным кле-  
локна. I  
ую массу  
но при з-  
разработ-  
недостат-  
висимос-  
шинства  
ее повы-  
ка в Б  
нощ-ния  
для бел-  
5П467.  
Орис и  
Assoc. P  
(японск.)  
5П468.  
волокон  
твердого  
Norio.  
Japan W  
рез. англ.  
(K) на  
древесин  
тополя,  
Д и К с  
массы  
С друго-  
стых эл-  
лучать т  
При фо-  
особых  
ставляет  
при т-ре  
100% во-  
рыва пр  
содержа-  
ние К и  
готововл-  
однако  
5П469.  
Ома Т  
Assoc. P  
(японск.)  
5П470.  
мерност  
Politi  
43 ХИМИ

сением их р-ра в органич. р-рителях на поверхность бумаги, избегая хорошего смачивания волокон р-ром и их набухания, т. е. создавая условия для отложения в-в только по поверхности волокон и для образования непрерывной пленки. В качестве р-рителей применяются спирты (этиловый, изопропиловый), углеводороды (бензол, толуол), хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, перхлорэтилен), кетоны (ацетон, метилкетон). Приведены данные о влиянии на  $R_s$  введения в бумагу 0,4—1,8% по ее весу алкилфосфатов, солей аминов, производных полиоксид-этилена, полимеров солей четвертичного  $NH_4$ .

А. 3.  
5П465. Альгинаты. Daniloff A. Alginate. «Paper-terrie», 1960, 82, № 9, 635, 637, 639, 647, 649, 651, 653 (франц.).—Обзорная статья, в которой автор приводит сведения о хим. конституции и промышленном получении альгиновой к-ты и ее солей, свойствах этих в-в (растворимости, вязкости и т. д.), рассматривая эти в-ва с точки зрения их применения в бумажной промышленности в качестве проклеивающих средств. Ю. Ч.

5П466. К теме «Оптические отбеливатели». Böni L. Zum Thema «Optische Aufheller». «Allgem. Papier-Rundschau», 1960, № 12, 678—680 (нем.).—Все оптич. отбеливатели (ОО), используемые в бумажной промышленности, хорошо адсорбируются волокнами. Подстечная вода практически не содержит ОО. Использование  $Al_2(SO_4)_3$  (I) в произ-ве бумаг (Б), клееных канцелярских клеем, снижает активность ОО в отношении волокна. I не разрушает ОО, при добавлении в проклеенную массу соды или  $NH_3$  удержание ОО повышается, но при этом может снизиться степень проклейки. При разработке новых типов ОО следует учесть этот их недостаток. Приведены результаты исследования зависимости эффективности ОО от их конц-ий. Для большинства ОО оптимальная конц-ия 0,2%, дальнейшее ее повышение ведет к появлению желтоватого оттенка в Б. При применении ОО марки «Uvitex PRS» конц-ия может быть увеличена до 0,4% без ущерба для белизны Б.

М. Белецкая  
5П467. О сырье для картонной промышленности. Описана Исао. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 11, S15—S16 (японск.).

5П468. Использование коры в качестве сырья для волокнистого картона. I. Влияние коры на свойства твердого картона. Murata Tokitsuo, Takamura Norio. «Мокудзай гаккайси, Mokuzai gakkaiishi, J. Japan Wood Res. Soc.», 1959, 5, № 5, 194—199 (японск.; рез. англ.).—Исследовано влияние, оказываемое корой (К) на свойства твердого картона, изготовленного из древесины (Д) японских пород сосны, кедр, ели, бука, тополя, березы и липы. Перед варкой измельченные Д и К смешивали в различных соотношениях. Выход массы уменьшался с увеличением содержания К. С другой стороны, содержание в К 70—90% волокнистых элементов дает потенциальную возможность получить повышенный выход из сырья, содержащего К. При формировании листов при содержании К < 30% особых затруднений не встречается; исключение составляет К европейской ели. Прессование проводят при  $t$ -ре 180°, без добавления клеящих в-в. Массу из 100% волокон К прессовать не удается. Модуль разрыва при сгибании понижается по мере увеличения содержания К; исключение составляет Д липы. Влияние К на абсорбцию воды и набухаемость картона, изготовленного из Д разных пород, сказывается не одинаково.

В. Высотская  
5П469. Производство низкосортных видов картона. Ома Тадакацу. «Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 11, 766—771 (японск.).

5П470. Радиальные горелки обуславливают равномерность нанесения асфальтового покрытия на картон. Politica Boris R. Radiant burners for conditioning

asphalt coating on sheathing. «Tappi», 1960, 43, № 5, A 247—A 249 (англ.).—На предприятия фирмы Johns-Manville, США, обогрев валов в стальных каландрах установки для нанесения на картон и древесно-волоконистые плиты асфальтового покрытия производится за счет тепла радиальных горелок Duradiant. Газовоздушная смесь по трубке поступает в щель горелки, где и сгорает. За счет тепла накаливаемой во время горения керамики, облицовки чашечки горелки поверхность стального вала нагревается и поддерживается постоянно при  $t$ -ре 23°. Приведена схема технологич. процесса и устройства горелки (в разрезе).

А. Соколова  
5П471. Статистические данные о производстве картона по сортам.—«Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 12, 880—886 (японск.).

5П472. Влияние качества воды на качество продукции в промышленности целлюлозы и бумаги. II. Значение качества воды при борьбе с вредной микрофлорой. Delaporte A. V., Vlassoff L. T. Fresh water quality—its effect on product quality in the pulp and paper industry. II. Some biological aspects of water quality. «Tappi», 1960, 43, № 2, A 189—A 191 (англ.).—Для более эффективной борьбы с образованием слизи и осадков биологич. происхождения, вызывающим большие затруднения в произ-ве целлюлозы и бумаги, авторы полагают необходимым проведение исследований по изысканию специфич. бактерицидных и бактериостатич. в-в, препятствующих жизнедеятельности микроорганизмов в условиях целлюлозно-бумажного производства. Ю. Вендельштейн

5П473. Эффективная борьба со слизеобразованием с применением новых ртутных соединений. Lederer S. J., Delaney W. J. Increased slimesliding efficiency with new mercurial complexes. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 4, T 250 (англ.).—Приведены результаты сравнительного исследования эффективности нового четвертичного аммониево-арилртутного соединения, напр., ди-фенил- $Hg-NH_4$ -пропионата, или D-пропионата) и фенилацетатных соединений  $Hg$ , используемых в твердом виде и в форме водн. р-ров. Установлено, что D-пропионат ртути является наиболее эффективным реагентом в борьбе со слизеобразованиями.

М. Белецкая  
5П474. Практический подход к использованию твердых веществ сточных вод при очистке макулатуры. Nadelman A. H., Newton L. P. A practical approach to utilization of solids from deinking mill effluent. «Tappi», 1960, 43, № 2, 120—128 (англ.).—Излагаются результаты исследования осадков производственных вод, обычно сбрасываемых в водоемы, и обсуждается возможность их использования после соответствующей обработки в качестве наполнителей для бумаги и резиновых изделий, а также в качестве строительного материала. Приведены результаты опытов по флотации и электрофорезу этих осадков. Библ. 28 назв.

С. Иванов  
5П475. Новая фабрика для производства стружечных плит в ПНР. Swiderski Josef. Eine neue Spanplattenanlage in Polen. «Holz Roh- und Werkstoff», 1960, 18, № 9, 332—341 (нем.; рез. англ.).—Описана ф-ка, сооруженная в Ниде (ПНР) по системе Шницлера, полностью механизированная, и на которой большая часть процессов автоматизирована. Группы машин, которые могут работать независимо от других групп, объединены вместе и управляются с общего распределительного пульт управления. Приведены схемы процесса произ-ва 3-слойных древесно-стружечных плит и фотоснимки 13 отдельных узлов процесса.

Ю. Ч.  
5П476. Применение стробоскопа для определения различия скоростей в бумагоделательной машине. Daniloff A. Utilisation du stroboscope dans la me-



sure des différences de vitesses d'une machine à papier. «Papeterie», 1960, 82, № 4, 269, 271, 273 (франц.).— При скорости машины ~500 м/мин электротахометры дают недостаточно точные результаты. Описан стробоскоп, рекомендуемый для точного определения различий в скоростях машины, с рассмотрением обуславливающих эти различия причин, схемой работы и расположения стробоскопа. М. Белецкая

5П477. Бетаметр и его использование для контроля на объединенном целлюлозно-бумажном предприятии в Бёрни. Thomas W. L. The beta-ray gauge and its use for level control Associated Pulp and Paper Mills Ltd., Burnie. «Appita», 1960, 13, № 5, XVII—XXII. Discuss., XXII—XXIII (англ.).—Применение бетаметра обеспечило поддержание равномерного веса и толщины бумажного полотна по всей его ширине и улучшение качества каландрованных бумаг. Рассмотрены результаты практич. работы и приведен ряд полученных диаграмм. М. Белецкая

5П478. Определение сухости бумажного полотна на сушильном цилиндре самосъемочной машины (янки-машины) после прижимного вала по материальному балансу и балансу энтальпии. Dickens William A. Post pressure roll Yankee drier sheet consistency determination by material and enthalpy balance. «Tappi», 1960, 43, № 4, 379—381 (англ.).—Описаны два способа определения сухости бумажного полотна после отжимного вала машины типа «Янки»: по материальному балансу под колпаком сушильного цилиндра и по балансу энтальпии сушильной системы. Приведены способы измерения потоков тепла и влаги в сушильной части машины, необходимые для материального баланса, взятые из практики. Описанная техника представляет ценность для изучения системы сушки на янки-цилиндрах. С. Иванов

5П479. К определению гладкости бумаги. Paleńnik Karol, Winczakiewicz Andrzej. Więcej troski o gładkość papieru. «Przegl. papiern.», 1960, 10, № 1, 18—20 (польск.).—Описаны конструкции и принцип действия трех применяемых для определения гладкости бумаги аппаратов: аппарата Bekka, Gurley-Hilla и Bendtsen'a. Рассмотрены факторы, влияющие на гладкость бумаги, как-то: качество целлюлозы, наполнители, каландрование бумаги, условия ее кондиционирования, состав и способ нанесения поверхностного пигментирующего слоя и др. Е. Гурвич

5П480. Погружение в воду насыщенную смолой бумаги. Rosenthal Fritz. Water immersion of resin-saturated paper. «Tappi», 1960, 43, № 4, 382—384 (англ.).—Для определения эффективности, равномерности и степени отверждения бумаги, насыщ. фенольноформальдегидными смолами, предложен весовой метод (Weight gain test). По этому методу измеряется вес образца бумаги, насыщенной смолой, после кратковременного погружения в воду до, во время и после отверждения смолы. Испытание проводят, переходя от водопоглощающего листа к водоотталкивающему. Метод может применяться для сравнения различных фенольных смол и для изучения факторов, влияющих на их конденсацию. С. Иванов

5П481. Поведение мешочной бумаги при динамических нагрузках. Часть 2. Влияние не вызывающих разрушения механических обработок. Ihrman C.-B., Andersson O. Behaviour of bag paper under dynamic loading. Part 2. Response to nondestructive mechanical treatment. «Svensk papperstidn.», 1959, 62, № 21, 790—800 (англ.; рез. шведск., нем.).—Приведены результаты испытаний четырех сортов мешочной бумаги (МБ) действием повторяющейся динамич. нагрузки, путем сбрасывания с определенной высоты наполненных песком бумажных мешков (с определением после каждого опыта механич. свойств бумаги). Процесс разрушения фиксировали замедленной (64 кадра в 1 сек.) киносъемкой момента падения мешков и

для сравнения — модельного объекта — резинового мешка с грузом. Нагрузка, вызывающая разрушение, может быть значительно меньше, чем первоначальная прочность бумаги. Колич. соотношения между прочностью МБ и нагрузкой, вызывающей при повторных динамич. испытаниях разрушение мешка, не установлено, разные МБ ведут себя различно. Длительность промежутков между повторными испытаниями (15 сек., 24 часа и 15 сек. через 192 часа после наполнения мешков) влияния на поведение МБ при испытаниях не оказывает. Оценка поведения изделий из МБ при динамич. испытаниях имеет большее практ. значение, чем определение механич. свойств самой МБ. Предыдущая часть см. РЖХим, 1960, № 6, 24926. А. З.

5П482. Испытание прочности клевого скрепления. Sams R. H. Testing an adhesive bonding quality. «Paper Packer», 1960, Apr., 53—54 (англ.).—Приспособление для испытания прочности клевого скрепления состоит из нескольких деревянных кубиков с длиной грани 25,4 мм, каждый из которых просверлен в центре одной грани и соединен через пайбу с ушком винта; плоской рамки размером 63,5 × 89,0 мм с квадратным отверстием в центре размером 38,1 мм; разновеса; приспособления для нанесения однородной пленки клея и индикатора разрывного усилия. Полоски склеиваемой между собой бумаги размером 25,4 × 95,1 мм обертывают вокруг кубиков и закрепляют. Другие полоски бумаги размером 89 × 356 мм раскладывают на плоской поверхности, на них наносят равномерно слой клея и сверху накладывают (под грузом) обертутые бумагой кубики. Затем через определенные промежутки времени (1, 3, 10 мин. и через 24 часа) груз удаляют, сверху накладывают рамку, а к ушку винта присоединяется динамометр с индикатором, регистрирующим разрывное усилие, необходимое для разъединения двух склеенных полосок. А. Соловьев

5П483. Прочность на разрыв в поперечном направлении каолиново-крахмальных покрытий. Eames Arnold C. The transverse tensile strength of clay-starch coatings. «Tappi», 1960, 43, № 1, 2—10 (англ.).—Внутренняя поперечная прочность на разрыв (ППР) каолиново-крахмальных покрытий исследована, как функция распределения связующего, с применением нового метода, основанного на известном принципе склеивания плоских, твердых поверхностей с каждой стороны образца и последующего определения сопротивления разрыву на спец. аппарате. Новый метод определения ППР отличается от других применений связующего, техникой подготовки образца и способов приложения однородного напряжения при испытании на разрыв. Для пористой бумаги-основы (БО) ППР повышается с уменьшением размеров частиц пигмента, с увеличением размеров пор БО, с увеличением содержания связующего и снижением скорости сушки. Колебания в весе покровного слоя мало влияют на ППР. При проникновении частиц пигмента в поры БО обнаружена новая зона минимума ППР в верхней трети покровного слоя. Эксперим. результаты можно объяснить конечной конфигурацией и распределением крахмала. Механизм распределения крахмала, вероятно, зависит от капиллярной конкуренции за р-нитель между БО и покровным слоем, но также обусловлен силами, вызываемыми сушкой. Результаты ППР не имеют прямого отношения к прочности бумаги на сопротивление выщипыванию, но были сделаны наблюдения, полезные для анализа на выщипывание. С. Иванов

5П484. Бумага фунгистатическая и бумага фунгицидная. Chiaverina J. Papiers fongistatiques, papiers fongicides. «Rev. papiers et cartons», 1960, 23, № 17, 19—20 (франц.).—Кратко описана микробиологич. методика для определения фунгистатич. и фунгицидных свойств бумаги, пропитанной производными фенола

синтез  
органи  
ществ

5П4  
ленин  
Ostr  
gated  
1960,  
and D  
держа  
падаю  
гофри  
закжм  
прибо  
гофри  
Приве  
жестк  
51. Не  
опред

5П4  
кроск  
но-бу  
scoric  
the ru  
423—4  
лиза,  
лению  
веден  
тогда  
стве.

5П4  
гложе  
бенно  
Unters  
serpla  
Werks  
In цел  
отдел  
ких п  
влаги  
воды  
разме  
на 1°  
в том  
2,5%  
чение  
ханин  
оказы  
24 час  
толщи  
дят в  
ПВ не  
ускор  
24 час  
за 48  
больш  
При 1  
вдвое  
РЖХи

5П4  
прият  
Lum  
in a p  
A 225  
с нов  
и дан  
ного  
дены  
и мет  
стемы  
на фи  
мость

синтетич. циклич. в-ами, содержащими S, ртуть-органич. соединениями или другими антисептич. веществами.

Ю. Ч.

5П485. Новый быстрый и надежный метод определения жесткости внутреннего гофрированного слоя. Ostrowski Henry J. New stiffness test for corrugated medium is quick and reliable. «Canad. Packag.», 1960, 13, № 5, 67—69 (англ.).—Прибор фирмы «Hinde and Dauch», Paper Company of Canada Ltd. имеет спец. держатель с двумя зажимами А-образной формы, совпадающей с формой желобков гофрирования. Образец гофрированного слоя помещают в держатель между зажимами и держатель ввертывают в прямую колонку прибора, с последующим определением жесткости гофрированного слоя раздавливанием при сжатии. Приведены результаты сравнительного определения жесткости на данном приборе и методом Тарпи 472 m-51. Новый метод обеспечивает точность и быстроту определения.

М. Белецкая

5П486. Анализ с наблюдением плавления под микроскопом. Возможности его применения в целлюлозно-бумажном производстве. Gilpin Victor. Microscopic fusion analysis. A potentially useful technique for the pulp and paper industry. «Tappi», 1960, 43, № 5, 423—429 (англ.).—Описана техника проведения анализа, основанная на определении хим. в-в по их плавлению, наблюдаемому посредством микроскопа. Приведены соображения возможности использования метода для анализа в целлюлозно-бумажном производстве.

М. Белецкая

5П487. Дальнейшие исследования по вопросу о поглощении влаги древесно-волоконистыми плитами, особенно жесткими плитами. Dosoudil Anton. Weitere Untersuchungen über die Wasseraufnahme von Holzfaserplatten, insbesondere Hartplatten. Holz Roh- und Werkstoff, 1960, 18, № 3, 106—111 (нем.; рез. англ.).—В целях унификации методики исследовано влияние отдельных факторов на результаты испытаний жестких плит (П). При помещении П в воду поглощение влаги (ПВ) сильно увеличивается с повышением т-ры воды до 45°, затем увеличение ПВ принимает меньшие размеры. В интервале т-р 15—20° при повышении т-ры на 1° ПВ увеличивается на 1%. Набухание по толщине в том же температурном интервале повышается на 2,5%. Величина образцов П при хранении в воде в течение суток влияет на ПВ, не отражается на их набухании. Защита краев образца хлоркаучуковым лаком оказывает некоторое влияние на ПВ только в первые 24 часа. При помещении в воду П размером 10 × 10 см, толщиной 4 мм, набухание по толщине и ПВ происходит в основном за 30 суток, в дальнейшем умеренное ПВ наблюдается до 75 суток. Применение вакуума ускоряет ПВ, максим. ПВ достигается при этом за 24 часа; но максим. набухание не всегда достигается за 48 час. Образцы П с одинаковым влагосодержанием больше набухают на влажном воздухе, чем в воде. При 12% влажности П поглощают влаги на воздухе вдвое больше, чем в воде. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1959, № 8, 28844.

В. Высотская

5П488. Стандартизация компаний бумажных предприятий приборов Муллена — модель C. Aldrich Luman C. Standardization of model C Mullen testers in a multimill company. «Tappi», 1960, 43, № 5, A 221—A 225 (англ.).—Описан прибор Муллена — модель С с новым воздушным фиксирующим приспособлением и данные, характеризующие влияние давления зажимного устройства на образцы бумаги и фольги. Приведены случаи возможных ошибок и методы их корректирования. Рассмотрено действие воздуха в системе и методы его удаления из прибора и гидравлич. системы в целом, а также некоторые факторы, влияющие на фиксирующее приспособление. Отмечена необходимость большого кол-ва данных для правильной стан-

дартизации работы приборов. Дан перечень направленных исследований по стандартизации, проводимых различными научными учреждениями.

М. Белецкая

5П489. О коммуникационных схемах. Søttem Knud. Tanker omkring flytskjemaet. «Norsk skogind.», 1960, 14, № 7, 253—259, 261—262 (норв.; рез. англ.).—Автор указывает на важность правильного проектирования коммуникационных схем целлюлозно-бумажных предприятий и, принимая во внимание повышение требований к вырабатываемой продукции и одновременно увеличение производственных скоростей, отмечает необходимость максим. использования контрольной и автоматич. регулирующей аппаратуры. Даны условные обозначения для чертежей, изображающих такую аппаратуру. Для пояснения важности правильного построения коммуникаций приведен ряд схем и даны их описания (схемы для сортировок, для системы сульфитцеллюлозного з-да; для бумажной ф-ки. в частности для системы выравнивания качества и консистенции массы; для системы дозирования массы и хим. реагентов; для непрерывной роликовой установ-ки).

М. Нагорский

5П490. Сварные баки и емкости в целлюлозной и бумажной промышленности. Jackson Robert A. Welded tanks and vessels for the pulp and paper industry. «Tappi», 1960, 43, № 5, A 203—A 205 (англ.).—Отмечено отсутствие стандартов и норм на устройство сварных баков и других емкостей в целлюлозной и бумажной пром-сти, в отличие от нефтяной и некоторых других. Введение обоснованных стандартов на типовые размеры емкостей, выбор их конструкций, обоснованных запасов прочности и т. д. позволит иметь значительный экономич. эффект.

А. З.

5П491. О выборе перемешивающих устройств в мешальном бассейне. Which of the three possible kinds of stock chest agitation to use. «Paper Trade J.», 1960, 144, № 7, 50—52, 54, 56, 58, 60, 62, 66 (англ.).—Рассмотрены три различных вида перемешивания для мешальных бассейнов. Выбор типа мешального устройства зависит от требований, предъявляемых к процессу. Потребление мощности при перемешивании зависит от конц-ии массы, типа мешальных устройств и других факторов.

С. Иванов

5П492. Новая система предварительного рафинирования и смешивания массы на предприятии Central Mill фирмы S. D. Warren. Dyck A. W. J. S. D. Warren's (Central Mill) new refining and stock-proportioning system. «Paper Ind.», 1960, 42, № 2, 96—100, 110 (англ.).—Описывается автоматически действующая система предварительного рафинирования и получения массы заданной композиции из выработанной на предприятии целлюлозы сосны и лиственных пород, торговой целлюлозы с одновременной подцветкой массы. Приведена технологич. схема процесса.

А. Соколова

5П493. Расширение производства машин для изготовления высокосортных бумаг и программа модернизации предприятия «Cornwall mill». Home of new fine paper machine expansion and modernization program at Cornwall mill. «Pulp and Paper Mag. Canada», 1960, 61, № 4, 93—108 (англ.).—Описано целлюлозно-бумажное предприятие «Cornwall mill», выпускающее высокосортные писчие, печатные и документные бумаги. Предприятие оснащено современным оборудованием, снабженным контрольно-регулирующими устройствами.

М. Белецкая

5П494. Длинносеточная машина для производства картона и бумаги. Ниймо Тосио, Хара Гундзи. «Сипа гикэси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind.», 1959, 13, № 12, 842—848 (японск.).

5П495. Изменения в конструкции длинносеточной бумагоделательной машины с момента ее создания. I. Сэки Йосики. «Сэйси когэ, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 3, 205—212 (японск.).

5П496. О сукке для бумагодетальных машин. Оидэ Акира. «Сэйси когэ, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 3, 220—226 (японск.).—Обзор. Библ. 22 назв. А. Х.

5П497. Процесс валиния — операция, не контролируемая в производстве сукон. Sweet John. Fulling — the point of no return in feltmaking. «South. Pulp and Paper Manufacturers», 1960, 23, № 4, 93—94, 137 (англ.).—Рассмотрены значения качества валиния сукон (С) для стабильности их размеров и водоотдачи на бумагодетальной машине, требования к волокну, применяемому при изготовлении С и особенности операций их и отделки. Проведены сравнительные данные, характеризующие качество С до и после их валиния. М. Белецкая

5П498. Высокоскоростной выпарной аппарат с принудительной циркуляцией для отработанных щелоков целлюлозно-бумажного производства. Оно Каору. «Сэйси когэ, J. Pulp and Paper Ind.», 1960, 9, № 3, 238—243 (японск.).

5П499. Теплотехника на заводах целлюлозно-бумажной промышленности. Исикуро Х. «Karaku kodзэ, Chem. Factory», 1960, 4, № 2, 47—50 (японск.).

5П500. Экономические соображения при выборе давления и температуры пара на котельных установках целлюлозно-бумажных предприятий. Wallace Н. В., Jr. Economic aspects of pressures and temperatures for pulp and paper mill power plants as related to power boilers. «Tappi», 1960, 43, № 7, А 127—А 128 (англ.).

5П501. Химия и технология производства целлюлозы. Том I. Производство сульфитной целлюлозы. Перевод с русск. Нерен Н. N. Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung. Bd I. Die Herstellung von Sulfitzellstoff. Übers. aus dem Russ. Berlin, Akad.-Verl., 1960, XIV, 728 S., ill. (нем.).

5П502. Целлюлоза и бумага. Химия и хим. технология. В 2-х т. Т. 2. Свойства бумаги и ее переработка. Кейс и Джемс П. Перев. с англ. М., Гослесбумиздат, 1960, 650 стр., ил., 34 р. 85 к.

5П503. Способ производства улучшенной со специальными свойствами целлюлозы для производства особых бумаг и лент. Pawlik Hermann. Způsob výroby zvláštně celulosy se speciálními vlastnostmi, která slouží k výrobě zvláštních papírů a vláknitých pásů. Чехосл. пат. 86357, 15.03.57.—Для произ-ва целлюлозы (Ц), обладающей свойствами хлопкового пуха и пригодной для изготовления искусств. кожи, фибры и пергамента (вместо хлопчатобумажной ткани), небеленую Ц обрабатывают NaOH с конц-ией  $\geq 20\%$  в присутствии гипохлоритов щел. и щел.-зем. металлов, причем влажность исходной Ц должна быть  $\geq 65\%$ . И. Фодиман

5П504. Способ получения волокнистой массы из мелких криптогамных растений. Procédé pour obtenir une masse fibreuse à partir de petites plantes cryptogames. [Enrique Canos Perez, José Jurado Grijalbo]. Франц. пат. 1207257, 16.02.60.—Способ предусматривает получение волокнистой массы из мелких растений криптогамных, развивающихся на поверхности стоячих вод. Собранные растения промывают, расчесывают для устранения обитающих в них микроорганизмов и других живых организмов, погружают обработанные таким образом волокна в р-р хлорита Са или другого подобного отбеливающего агента, далее беленая масса поступает в сцезу, где она обезвоживается и приобретает мягкость; затем ее высушивают и прессуют. Обработанная таким образом масса напоминает хлопок. Ее можно смешивать с текстильным волокном. Из такой массы возможно изготовление бумажной бумаги, картона, перевязочных средств и пр. Д. Белый

5П505. Целлюлоза для ацетатного волокна. Ариаса Сатто, Тадокоро Акиёси, Наканиси

Йосино, Окада Кацухико. [Кококу даинкэн парупу кабусики кайся]. Японск. пат. 8303, 26.09.56.—Целлюлозные волокна, суспендированные в воде, отжимают прессованием при давл.  $< 25 \text{ кг/см}^2$ ; оставшуюся воду удаляют нагреванием. Целлюлоза, подготовленная как указано выше, реагирует с ацетилирующими реагентами более быстро и полно, так что 10%-ный ацетоновый р-р получаемой ацетилцеллюлозы почти не содержит свободных волокон. Если вести прессование при давл.  $> 25 \text{ кг/см}^2$ , то получается целлюлоза, неоднородная по ее реакционной способности с ацетилирующими реагентами. Э. Т.

5П506. Усовершенствования в нитровании целлюлозы. Frejaques. Perfectionnements à la nitration de la cellulose. [Etat Français représenté par M. le Secrétaire d'Etat à la Défense et aux Forces armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1189916, 8.10.59.—Целлюлозу нитруют смесью  $\text{HNO}_3$  и алифатич. полностью хлорированного углеводорода, напр. метилена хлорида (I); смесь, получаемую обработкой I смесью  $\text{HNO}_3$  (II) и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (III), перед нитрованием пропускают через слой нитрата щел. или щел.-зем. металла для превращения небольшого кол-ва III ( $\sim 0,02\%$ ), удерживаемой смесью, в II. После нитрования нитроцеллюлозу (НЦ) отжимают, обрабатывают I для регенерации удерживаемой нитроцеллюлозой  $\text{HNO}_3$ , отработанную нитрующую смесь и промывный I вновь обрабатывают смесью II и конц. III для удаления воды и обогащения II и возвращают в процесс. Способ экономичнее и безопаснее существующих и позволяет избежать дорогостоящей стабилизации НЦ. Патентуется также установка для проведения нитрования (приложен чертеж). Смесью конц. III и II направляют из сборника в верхнюю часть башни, снизу которой в противотоке подают I или отработанную смесь I и II. Вытекающую из башни смесь II и III накачивают насосом в сборник, а выходящую из верхней части смесь I и II пропускают через слой измелченного  $\text{NaNO}_3$  для удаления примеси III, превращающейся в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Смесью I и II подают в нитратор, после отделения НЦ и промывки ее I отработанную нитрующую смесь и промывный I подают в верхнюю часть башни для пополнения II и удаления воды. НЦ кипятят с водой, причем собирают отгоняющийся I и используют его в дальнейшем процессе. Примеры: а) I непрерывно обрабатывают в башне смесью, содержащей 56 ч. III, 30 ч. II и 14 ч. воды. Полученной смесью I и II нитруют 1 час при  $18^\circ \text{C}$  1 ч. целлюлозы. НЦ отжимают, кипятят с водой 1 час и получают 1,66 ч. НЦ с содержанием 12,8% N; б) обработкой I смесью 61 ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 ч.  $\text{HNO}_3$  и 11 ч. воды получают смесь I и  $\text{HNO}_3$ , пропускают ее через слой  $\text{NaNO}_3$  и нитруют целлюлозу 1,5 часа при  $25^\circ \text{C}$ . НЦ отжимают, промывают I и кипятят с водой 2 часа, собирая I. Отработанную смесь I и  $\text{HNO}_3$  и отогнанный I возвращают в процесс. Получают 1,72 ч. НЦ с 13,6% N, устойчивой к пробе Ташани и обычному испытанию при  $100^\circ \text{C}$ . Ю. Вендельштейн

5П507. Метилмерcaptан. Goheen David W. Process of making methyl mercaptan. [Crown Zellerbach Corp.]. Пат. США 2840614, 24.06.58.—Раствор, содержащий лигнин, обрабатывают неорганич., содержащим S соединением, которое реагирует с метоксильными группами лигнина с образованием  $\text{CH}_3\text{SH}$ , который удаляют до образования  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . Напр., в автоклав загружают 4900 г водн. щел. р-ра тиолигнина из черного щелока (III) и 49 г элементарной серы (рН 12,4 поддерживается добавлением 12 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Черный III содержит 53,3% сухих в-в и получается из крафт-варок щелы гемлока и дугласовой пихты. Содержимое автоклава нагревают до  $215-220^\circ \text{C}$  и выдерживают при этой т-ре 35 мин. Образующиеся газообразные продукты удаляют через сдувочный вентиль и конденсируют в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Выход  $\text{CH}_3\text{SH}$



62 г или 2,43 вес.% от сухих в-в Щ и  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  11,8 г. Аналогия. Результаты были получены при использовании черного Щ от натровых варок ольш, сульфатных варок багассы и древесины мягких пород.

**5П508. Способ проклейки бумаги.** Schwarz Rudolf, Hennig Theodor. Verfahren zum Leimen von Papier. [Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein A.-G.]. Пат. ФРГ 1030671, 15.10.59.—Для проклейки бумаги (Б) применяют простые или сложные эфиры или амидоподобные продукты р-ции ди- или триалкилоламинов с алифатич. или ароматич. карбоновыми к-тами, особенно с абиетиновой к-той, или с амидами или алкилхлоридами алифатич. к-т общих ф-л  $\text{ROR}'\text{N}=\text{, RCOOR}'\text{N}=\text{ или RCONHR}'\text{N}=\text{, где R}=\text{остаток с числом атомов C} > 12$ ,  $\text{R}'=\text{алкил с C}_2\text{—C}_4$ . Продукты р-ции растворяют в воде в виде солей с летучими к-тами, напр.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCOOH}$ , и прибавляют в большом разведении к бумажной массе. Указанные продукты р-ции можно прибавлять к бумажной массе в виде эмульсий с воском, парафином, алифатич. к-тами или смолами. Пример. Дизфир, полученный из триэтанолamina и стеарина, растворяют в горячей воде с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (конц-ция 10 г/л) и прибавляют к целлюлозе (при размоле) в кол-ве 2,5%. После переработки бумажной массы получают проклеенную, практически нейтрально реагирующую Б. Тот же дизфир прибавляют (в виде р-ра в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в кол-ве 3% к смеси каолина, белого пигмента и р-ра крахмала и наносят на Б. После высушивания получают гибкий слой с хорошими печатными свойствами. В других примерах показано применение для проклейки Б продуктов р-ции триэтанолamina, стеариновой к-ты и мочевины; продукта этерификации диэтанолamiном хлорированного парафина, содержащего частично незамещ. парафины; смешанного эфира из стеарина, канифоли и триэтанолamina; диэтилового эфира триэтанолamina в смеси с парафином. Триэтанолamin можно заменить пропанолamiном.

**5П509. Усовершенствование фильтровальной бумаги путем термосклеивания.** Papier filtre thermocollant perfectionné. [Raymond-Terence-Brymer Schreiber]. Франц. пат. 1200986, 28.12.59.—Для придания фильтровальной бумаге (Б) высокой прочности на ее поверхность наносят сетку из материала, способного к термосклеиванию. Этим материалом являются или непрерывные нити или отдельные пластинки различной величины, размещаемые параллельно между собой или распределенные беспорядочно. Перед поступлением нитей на поверхность Б на нее наносят липкий состав при помощи вращающегося валика, смонтированного в ванну с указанным составом. На машине предусмотрен аппарат для нагревания нитей и улучшения эффекта склейки в точках соприкосновения их с бумагой. В патенте предусмотрено другое приспособление для наклеивания сетки — пульверизатор, подающий клеящий состав непосредственно на Б. Указывается, что пористость фильтровальной Б при таком способе ее армирования почти не уменьшается. Способ обеспечивает значительное увеличение емкости и прочности сделанных из Б фильтров, предназначенных для фильтрации жидкостей.

**5П510. Бумаги, непроницаемые для водяных паров.** Cubberley Richard H., Dell M. Benjamin. Wax-resin emulsion for water vapor proofing paper and method of producing same. [The Patent and Licensing Corp.]. Пат. США 2859190, 4.11.58.—Патентуется улучшенная эмульсия для произ-ва бумаг, отличающихся непроницаемостью к водяным парам, состоящая из микрокристаллич. парафина, твердого полимера полиизобутилена или полиэтилена, или сополимера изобутена и изопрена, а также глины, содержащей каолин или комовый каолин в качестве эмульгирующего

агента и поверхностноактивного катионогенного в-ва в качестве промотора глины. Отношение связанного парафина и полимера к глине составляет 3:10.

**5П511. Получение карбамидных смол для обработки бумаги.** Мотосато Йосиаки, Тамура Кейдзиро, Эгава Хироаки. Японск. пат. 1749, 15.03.57.—Композицию из (в вес. ч.): 300 36%-ного  $\text{HCON}$ ; 60  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 100 уксусной к-ты нагревают до 50° и вводят в смесь (в вес. ч.) 85 мочевины и 15 тиомочевны, продолжая нагревание при 50° в течение 30 мин. Продукт р-ции выдерживают в течение 1 дня при 20°; получают р-р смолы, который и применяют для пропитки бумаги и волокон.

**5П512. Бумага прочная к продавливанию и способ ее получения.** Papier résistant à la déchirure et son mode de fabrication. [Papeteries de France]. Франц. пат. 1198190, 4.12.59.—Для получения бумаги прочной к продавливанию в суспензию целлюлозы прибавляют дисперсию нарезанного синтетич. волокна полимеров 11-аминоундекановой к-ты, известной под названием «рилсана» (Р) в кол-ве 0,5—90%, предпочтительно 5—10% от веса целлюлозы. Длина волокон Р 0,5—2 см, толщина 1,5—6 денье. К суспензии можно добавлять различные связывающие в-ва, клей и (для повышения прочности в мокром состоянии) мочевиноформальдегидную смолу, меламин и т. п. Полученную суспензию направляют на обычную бумагоделательную машину, по выходе сушат при т-ре, не превышающей т-ры плавления Р. Горячее прессование повышает качество бумаги. В приведенных примерах в бумаге, изготовленной с добавлением 5% Р, прочность на продавливание составила 174—230, с дополнительным прибавлением полихлоропрена она возросла до 260, в то время как бумага без Р имела прочность на продавливание 71—130. При добавлении 5% Р в бумагу возросла прочность к перегибам с 38,5 (в контроле) до 260; при дополнительном введении 20% полихлоропрена прочность к перегибам увеличивалась до 472.

**5П513. Изготовление пергаментной бумаги для перфораторных телеграфных лент.** Такаи Сигэру. [Нихон патимэнтосэпа кабусики кайся]. Японск. пат. 2053, 9.04.59.—Из целлюлозы высшего качества обычным путем изготовляют бумагу, пропитывают ее конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; покрывают поверхность бумаги водн. р-ром какого-либо водоотталкивающего агента, напр. парафина, и мягчителя. Бумагу просушивают. Пример. Целлюлозу из хлопкового пуха измельчают до 75° ШП. Из полученной массы изготовляют бумагу. Изготовленную бумагу на 3—10 сек. погружают в 73%-ный р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (т-ра р-ра 10°). Поверхность бумаги покрывают 2—5%-ным смешанным водн. р-ром водоотталкивающего агента — мягчителя или погружают бумагу в р-р этих в-в на 3—10 сек. Затем бумагу просушивают.

**5П514. Способ крашения и печати азокрасными целлюлозного материала, металлической фольги и кожи.** Raue Roderich, Müller Werner. Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Materialien, Metallofolien und Leder mit Azofarbstoffen. [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1044588, 21.05.59.—Для крашения и печати целлюлозных материалов, металлич. фольги и кожи применяют азокрасители, не содержащие  $\text{HSO}_3\text{—}$  или  $\text{COOH}$ -групп, общей ф-лы  $\text{R}=\text{CHN}=\text{NR}'(\text{N}=\text{NHC}=\text{R})_m\cdot(\text{HX})_n$  (I) ( $\text{R}$  — одинаковые или разные сильно основные гетероцикл. остатки;  $\text{R}'$  — ароматич. или гетероцикл. остаток;  $\text{HX}$  — пригодная для образования солей к-та,  $m=0$  или 1;  $n=0\text{—}2$ ), в частности красителя ф-лы I, где  $\text{R}$  — остаток ряда индола общей ф-лы:  $(\text{HX})_n\cdot\text{R}^5=\text{C}(\text{C}=\text{C})\text{CR}^2\text{R}^3(\text{C}=\text{C})\text{NR}^4$ , где  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  — алкил или H;  $\text{R}^5$  — конденсированный остаток бензольного или нафталинового ряда;  $\text{HX}$  — к-та;  $n=0$  или 1. При краше-

нии бумаг, особенно содержащих древесную массу, джут, кокосовые и sisalевые волокна, I дают прочные к к-там окраски; I хорошо растворимы в спиртах. С глиной, танином и фосфорновольфрамовой к-той I дают чистые пигменты для печати. Моноазокрасители окрашивают в красновато-желтые и синевато-красные тона, дисазокрасители — в фиолетовые. Пример. Р-р 21,4 ч. 1-амино-4-метил-бензола (II) в 150 ч. воды и 48 ч. конц. HCl диазотируют при 0° р-ром 15,1 ч.  $\text{NaNO}_2$  в 45 ч. воды, избыток нитрата удаляют амидосульфокислотой и приливают через фильтр при 0° к р-ру 35,2 ч. 1,3,3-триметил-2-метилениндололина (III) в 40 ч. конц. HCl и 30 ч. воды. Размешивают 30 мин., фильтруют, к фильтрату прибавляют 100 ч. ацетата Na, 50 ч. NaCl и размешивают 12 час. Фильтруют, промывают 5%-ным р-ром NaCl, кристаллизуют из 500 ч. кипящей подкисленной воды с добавлением 50 ч. NaCl и промывают 5%-ным р-ром NaCl. В ролл прибавляют 2% красителя (от веса бумажной массы) и получают яркую желто-оранжевую краску. Аналогично окрашивают красителями из 1-амино-4-метоксибензола III в красновато-оранжевые, из диметилового эфира аминорезорцина и III в синевато-красные тона. Для окраски бумажного полотна, содержащего древесную массу, применяют ванну (40 г/л) красителей из анилина (IV) и III (красновато-желтый), из 4-хлор-IV и III (красновато-желтый), из дианилидина и III (красно-фиолетовый), из бензидина и III (сине-красный); 500 г кокосового волокна окрашивают в оранжевый цвет 1 час при 90° в ванне из 10 л воды, 200 г лед.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2,5 г красителя из *n*-фенетидина и III. Аналогично окрашивают волокно красителями из 1-амино-4-метоксибензол и 1-фенил-2-метил-3-метилдигидрохиноксалина (V) в сине-фиолетовый, красителем из II и V в красно-фиолетовые тона.

Ю. Вендельштейн  
511515. Копировальная бумага и способ ее производства. Harvey Edmund N., Jr. Copying paper and method of manufacture. [Kee Lox Manufacturing Co.]. Пат. США 2893890, 7.07.59.—На бумагу-основу наносят хотя бы с одной стороны состав, передающий краску под давлением, приготавливаемый из 10—50 ч. по весу поливинилхлорида (ПВХ) в виде пластики, золя, 10—20 ч. нелетучего пластификатора, 5—75 ч. окрашенного в-ва и 10—50 ч. нелетучего маслянистого разбавителя, не являющегося пластификатором, удерживающего окрашенное в-во (в виде р-ра, если это краситель, и в виде суспензии, если это пигмент). Разбавителя по объему берут не менее, чем пластификатора. После нанесения слоя, жидкого при обычной т-ре, бумагу нагревают ~5 сек. до ~176° для отверждения нанесенного слоя. Получаемая копировальная бумага (КБ) выгодно отличается от обычной КБ большей эластичностью, меньшей маркостью, механич. прочностью; она вдвое дешевле в произ-ве, чем обычная КБ. Применяют высоковязкие сорта ПВХ, напр. торговые препараты Marvinol VR-50, Geon 121, Opalon 410, Epon 654, Vinylite QYNV и сополимеры ПВХ и винилацетата, напр. Pliovic AO, Akron 16, Vinylite VYNV. В качестве основного пластификатора применяют диоктилфталат и другие фталаты, трикрезил- и триоктилфосфаты, эфиры адипиновой, азелаиновой и себацовой к-т, и как дополнительные пластификаторы — касторовое масло, тетрагидрофурфурилолеат, спермацет, бутилстеарат, метилацетилацетинолеат и торговый препарат Mobilson L. В качестве разбавителя применяют олеиновую к-ту и минер. масла парафинового или нафтенового типа. В качестве окрашенных в-в могут применяться жирорастворимые красители, напр. Calco Oil Blue ZA и другие, в виде пасты с минер. маслом или олеиновой к-той, и пигменты (напр., берлинская лазурь, щел. голубой, рубиновый красный, молибденовый оранжевый и др.). Пример. Состав готовится из 30 ч. по весу Epon 654 (пласти-

золь ПВХ), 15 ч. пластификатора Flexol A-26 (ди-2-этилгексилдипинат) и 35 ч. красителя Flushed Alkali Blue 7-MB-258, взятого в виде пасты, содержащей 60% минер. масла.

А. Закощиков  
511516. Бумага из синтетических волокон без применения обычных проклеивающих веществ. Hubbard James K., Koontz Franklin H. Self-bonded paper. [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2905585, 22.08.59.—Новый вид бумагоподобного материала изготовляют из синтетич. волокон (В), напр. из полиэтилентетрафталата (I), образующих связь друг с другом только в местах соприкосновения с другими В. Связывание В достигается смачиванием их или до или после формирования полотна р-ром тиоцианата Са или тиоцианата Mg (II), в конц.-ии, не оказывающей на В ни растворяющего, ни хим. действия. При прессовании полученного полотна под давл. 3,4—13,6 атм, при т-ре 90—240° р-р соли в местах соприкосновения В под действием сил поверхностного натяжения концентрируется и происходит местное склеивание В. Части В, не соприкасающиеся с другими В, при этом не изменяются. Листы из синтетич. В формируют на обычном оборудовании бумагоделательного произ-ва. На стадии размолта (напр., в роллах, на жорданах и т. д.) фибриллирования волокон не требуется, достигается только образование однородной суспензии В в воде. Пример: 3 г питательного волокна из I, длиной В ~16 мм и толщиной 3 денье, суспендируют в 6 л воды, в которых предварительно растворено 3 г Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (перемешивание 2 мин. при 5000 об/мин). Суспензию отливают в полотно (на сетке № 35 размером 200 × 200 мм). Воду удаляют в вакууме при 350 мм, и полотно промывают 20 л воды. После этого полотно смачивают 25 мл 10%-ного р-ра II, прессуют при 13,6 атм и т-ре 200° 30 сек. Между волокнами образуются связи без внесения проклеивающих в-в, обычно применяемых при изготовлении бумаги из синтетич. волокон. Для удаления II готовое полотно промывают 3 л воды, сушат на воздухе. Прочность полотна к разрыву 3,9 кг на 1 см, прочность к продавливанию — 0,062 кг/см<sup>2</sup> и прочность к раздиранию 9,2 кг/см<sup>2</sup>. При изготовлении материала без применения II получается полотно, прочность к разрыву которого в 100 раз, а прочность к раздиранию в 17 раз меньше, чем у бумаги, обработанной II. Полученное полотно применимо для фильтрации суспензии в 10%-ном NaOH, не вызывающем каких-либо изменений в полотно бумаги.

А. Закощиков  
511517. Бумага из минеральных веществ и способы их производства. Conklin Joseph E., Holmes Robert J. Inorganic papers and methods of making same. [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2901390, 25.08.59.—При изготовлении бумаги и других листовых материалов из минер. в-в к воде, взвеси силикатных материалов — стеклянного волокна, силикатных волокнистых материалов, асбеста или слюды, добавляют 0,1—0,2 до 5,0% растворимых в воде полимеров, напр. содержащих ≥ 20% N-винил-2-пирролидона, способных при отверждении под действием тепла или добавляемых отвердителей (напр., сополимер винилметилового эфира и малеинового ангидрида) образовывать связи между минер. волокнами. Получаемый листовой материал отличается от бумаги диэлектрич. и другими свойствами. Отвердители вносят в волокнистую массу непосредственно перед отливом бумаги. В качестве связующих полимерных материалов кроме поливинилпирролидона (I) применяют его сополимеры с аллиловым спиртом, диаллилфталатом, изобутилвинилловым эфиром, малеиновым ангидридом, винилацетатом, винилхлоридом, акриловой к-той и др. Мол. веса I и его сополимеров должны изменяться от 300 до 70 000 и выше. Смеси I с минер. в-вами отверждают нагреванием или хим. действием, напр., многоосновных к-т (танин, к-ты — малеиновая, малоновая, адипиновая,

-26 (ди-2-  
hed Alkali  
держатель  
акоциков  
без при  
ubbar  
ded paper.  
A 2905585  
ада изго-  
полиэти-  
с другом  
В. Сян-  
до или  
Са или  
цей на В  
прессова-  
атм, при  
ия В под  
нцентри-  
Части В,  
не изме-  
обычно  
а стадии  
фибрил-  
ия только  
е. При  
~16 мм  
и, в кото-  
карбокси-  
х волокон  
5000 об/  
тке № 35  
уме при  
ле этого  
прессуют  
локами  
лок в-в,  
маги на  
долотом  
рочность  
к про-  
диранию  
примене-  
ту кото-  
17 раз  
лученное  
а в 10%-  
менений  
коциков  
способы  
des Ro-  
ng same.  
2901390,  
истовых  
икатных  
х волокон  
бавляют  
в, напр.  
особых  
бавляе-  
илового  
ь связи  
и мате-  
другими  
о массу  
качестве  
винили-  
аилито-  
иловым  
ом, ви-  
I и его  
0 000 и  
нагрева-  
ых к-т  
иновая,

янтарная, фталевая); фенолов (резорцин, алкилфенолы, напр. нонилфенол); персульфатов; полимерных в-в, содержащих COOH-группы или являющихся полиангидридами к-т (напр., сополимеры винилметилового эфира и малеинового ангидрида, стирола и малеинового ангидрида и др.); изоцианатов. Пример: 0,5 г стекляного волокна добавляют к 250 мл воды (при pH 3), смесь энергично размешивают в течение 20 сек. Стеклоанное волокно содержало SiO<sub>2</sub> 54,0%; CaO 16,0%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,0%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,0%; Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O 5,0%. Длина волокна 0,2—1,6 мм; диаметр волокон 0,5 м. К смеси по каплям добавляют 10%-ного водн. р-ра I 10 капель и смесь перемешивают 30 сек. Добавляют 10 капель 5%-ного р-ра сополимера винилметилового эфира и малеинового ангидрида, размешивают 10 сек. и отливают бумагу на сетке 200 меш. Бумага содержит I и сополимер винилметилового эфира и малеинового ангидрида — 0,6%, толщина листа 0,05 мм, прочность к разрыву 84 кг/см<sup>2</sup> и плотность 0,305 г/см<sup>3</sup>. Приведены 34 других примера рецептов изготовления аналогичных материалов.

А. Закоциков.  
5П518. Получение гуммированного материала. Ямаоути Сюнта, Японск. пат. 3389, 6.06.57.—К какому-либо связующему материалу, напр. казеину, декстрину, арабийской камеди, поливинилового спирту, карбоксиметилцеллюлозе, альгинату Na, ацетил- или нитроцеллюлозе, добавляют порошок какого-либо минер. наполнителя, напр. глины, бентонита, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, окись титана, и какой-либо вспомогательный р-ритель, напр. щелочь, глицерин, этилметилкетон. Смесь хорошо перемешивают и распыляют в нейтр. атмосфере CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или воздухе и сквозь нее пропускают бумагу (Б) или ткань (Т), смоченные каким-либо р-рителем. В результате указанная смесь ровным слоем покрывает поверхность Б или Т. После этого Б или Т просушивают и разрезают на полосы. Полученные патентуемым методом Б или Т применяют для склеивания Б или Т, изготовления телеграфных лент, почтовых марок. Примерные составы (в ч.): 1) поливиниловый спирт 50, карбоксиметилцеллюлоза 12, альгинат Na 5, MgCO<sub>3</sub> 10, смола на основе кремния 5. Смесь наносят в атмосфере CO<sub>2</sub> на Б или Т, пропитанные смесью воды и глицерина; 2) смесь фенольной смолы и природной смолы (15 природной смолы и 20 фенольной смолы) или смесь натуральной смолы и шеллака (20 натуральной смолы и 15 шеллака) 40, глины 50 и талька 15. Смесь наносят в атмосфере CO<sub>2</sub> на Б или Т, пропитанные метанол-бензолом (50:50) и касторовым маслом 5.

М. Киршпа  
5П519. Улучшения, касающиеся вращающихся сортировоч-сепараторов. Johnston David Robert. Improvements in or relating to rotary screen-separators. [British Celanese Ltd]. Англ. пат. 822865, 4.11.59.—Для отделения эфира целлюлозы от жидкой массы предложена вращающаяся сортировоч-сепаратор (СС), пригодная для отделения твердых в-в в особой форме из суспензий в жидкости. СС состоит из центробежно-вращающегося сердечника, спиральной лопасти, которую несет сердечник, сита, укрепленного на другом конце спиральной лопасти и образующего периферич. барабан, и питателя для подвода суспензии твердого в-ва в жидкости к одному концу барабана. Приведен схематич. рисунок СС. Описано 6 различных вариантов СС, отличающихся друг от друга некоторыми деталями. Предложен также процесс произ-ва ацетата целлюлозы, состоящий из стадий: образования ацетата целлюлозы в р-ре, осаждения его из р-ра и отделения осадка от разб. ацетилирующей жидкости посредством вращающегося сепаратора-сортировки.

С. Иванов  
5П520. Седиментационный уловитель волокон, наполнителей и других твердых веществ из промышленных (производственных) бумажных фабрик. Mück Josef, Weinfurt Miroslav. Sedimentační lapač

vláken, plnidel a jiných pevných látek z průmyslových, zvláště papírenských odpadních vod. Чехосл. пат. 88146, 15.01.59.—Уловитель волокон представляет собой резервуар цилиндрич. формы с возвышающимся по середине днищем, разделенным на желоба, имеющие небольшой наклон к периферич. части дна. Трубопровод для ввода отщипаемой воды заканчивается над центром указанного конич. днища; трубопровод снабжен устройством для рассеивания струи воды в горизонтальном направлении и для турбулентного захватывания жидкости. В уловителе волокон устранены факторы, неблагоприятно влияющие на осаждение суспендированных твердых в-в. Поток жидкости распределяется по расширяющейся к периферии поверхности днища, и при этом скорость потока уменьшается. Осветленная жидкость удаляется через сливную трубу в верхней части резервуара. Осадок удаляется из отстойного желоба, расположенного по периферии днища.

Ф. Нарина

См. также: О целлюлозе и ее производных: 5П380, 5П77, 5П83. Определение содержания целлюлозы 5С32

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы А. Р. Болденко, К. М. Маркузе, А. И. Матецкий, Е. С. Шатрова

5П521. О структуре вторичной стенки хлопкового волокна. Кордуб Н. В. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 7, 19—22.—Определялось расположение спирально извитых мол. цепей в хлопковом волокне в зависимости от толщины целлюлозного слоя во вторичной стенке хлопкового волокна. Исследовали хлопок селекционных сортов 108-Ф и С-450-555. Волокна извлекали из коробочек на отдельных стадиях их развития, после чего тут же препарировали и затем рентгенографировали. Установлено, что в начальный период развития ориентации мол. цепей во вторичной стенке хлопкового волокна не происходит. После 25 дней развития в хлопковом волокне появляются мол. цепи, ориентированные относительно оси волокна. Процесс накопления целлюлозы во вторичной стенке хлопкового волокна длится 25—30 дней, а затем почти прекращается. Окончательное оформление волокон и приобретение основных физ.-мех. свойств завершается через 50—55 дней развития коробочки. С увеличением возраста одиночного волокна угол наклона спирально извитых мол. цепей непрерывно уменьшается.

Д. Горин

5П522. Аминоэтирование целлюлозных волокон. Noda Masajiro. «Сэнсёку корё, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 1, 18—23 (японск.).

5П523. Полимеризация акрилонитрила на хлопке из паровой фазы под влиянием гамма-излучения. Rutherford Henry A., Armstrong A. A., Jr. Kiser Lila H., Kirby Rose D. Polymerization of acrylonitrile from the vapor phase onto cotton by gamma irradiation. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 546 (англ.).—Акрилонитрил, равно как и другие летучие виниловые мономеры, может быть полимеризован на хлопке под влиянием  $\gamma$ -излучения. Существенно при этом наличие влаги. Система «целлюлоза хлопка — пары акрилонитрила — пары воды» позволяет получить равномерный и очень мягкий продукт взаимодействия с содержанием акрилонитрила до ~25%. Величина привеса зависит от конц-ии паров акрилонитрила, дозы облучения и вида субстрата. Относительно менее стойкие виды волокон показывают наибольший привес.

О. Голосенко

5П524. Свойства хлопка, содержащего полимеризованный радиацией акрилонитрил. Arthur Jett C., Jr.



Demint Robert J. Properties of cotton containing radiation — polymerized acrylonitrile. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 505—509 (англ.).—Очищенная хлопчатобумажная пряжа пропитывалась на плюсовке (отжим 200%) р-ром 32 ч. акрилонитрила в 68 ч.  $ZnCl_2$  (80%). После этого пряжа (II) облучалась  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  (не более  $0,6 \cdot 10^6$  рентгена в час), промывалась в дистил. воде для удаления мономера и экстрагировалась  $N,N$ -диметилформамидом (16 час. при 20°) для удаления не связанного с волокном полимера. Исследование показало, что полимер образуется внутри волокна. Отмечено небольшое понижение разрывной прочности II, значительное повышение разрывного удлинения и повышение мягкости. Способность деградироваться под воздействием к-т и тепла оказалась почти такой же, как у необработанной II. Максим. привес полимера достигается при дозе 0,8 Мрентгенов. В статье приведены данные испытаний и электронномикроскопич. снимки срезов волокон. О. Голосенко

511525. Влияние обработок, отделки и практической носки (тканей) на распределение длин целлюлозных цепей в волокнах регенерированной целлюлозы. Bandel Werner. Einfluß der Nachbehandlung, des Ausrüstens sowie des Tragens auf die Kettenlängenverteilung in Zellulosehydrat-Fasern. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 8, 1001—1006 (нем.; рез. англ., франц., исп.).—Ткани из вискозного штапельного волокна и частично из хлопка подвергались различным условиям отбели, действию света, сухого нагревания, носке с многократными стирками, аппретированию смолами. После этого они испытывались обычными текстильными физ.-мех. и хим. методами. Последние заключались в нитровании целлюлозы, ее растворении в ацетоне и дробном осаждении водой с целью разделения нитроцеллюлозы на отдельные фракции (до 8—10 фракций). На основе этих данных и результатов определения степени полимеризации строились кривые распределения целлюлозы по длинам их мол. цепей. Этим методом было показано, что 2-кратная гипохлоритная отбелка вызывает небольшую деструкцию целлюлозы, а хлоритная отбелка не оказывает почти никакого влияния. Действие света деполимеризует главным образом длинные цепи. Аналогично влияет длительный прогрев материала при 150° и многократные стирки. Правильно проведенная противосминаемая отделка тканей смолами не вызывает деполимеризации длинных цепей целлюлозы. Результаты хим. испытаний показали хорошую корреляцию с данными физ.-мех. испытаний (крепость, удлинение, прочность с узлом, истираемость). О. Голосенко

511526. Исследования шелка из регенерированной целлюлозы, обладающего неравномерной сорбцией. Rockstrich Erich. Untersuchungen an ungleich sorbierender Zellulose regeneratseide. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, 10, № 7, 363—364 (нем.).—В развитие работы К. Швертассека (Faserforsch. und Textiltechnik, 1958, 9, 321) предложен микроскопич. метод исследования волокон из регенерированной целлюлозы, позволяющий обнаруживать присутствие «рубашки», а также тонкие отличия в гистологии, структуре. Метод основан на окрашивании волокон в холодном 5%-ном р-ре процион ярко-красного 5В (в течение 4 час.), фиксации красителя  $Na_2CO_3$  и последующем микроскопич. исследовании характера набухания волокон в аммиачном р-ре окиси меди. Предложенный способ содействует выяснению причин неравномерной окрашиваемости волокон из искусственного шелка. О. Голосенко

511527. Характер разрушения целлюлозы джута и джутовых волокон при хранении. Chatterjee H., Mazumdar A. K. Nature of the degradation of jute cellulose and jute fiber in storage. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 4, 324—326 (англ.).—Произведено определение активных групп в волокнах джута до и после долгого

хранения в условиях различной влажности. Из полученных результатов делается вывод, что деструкция целлюлозы, имеющая место при хранении джута, вызывается образованием гидроцеллюлозы под влиянием кислых карбоксильных групп голоцеллюлозы.

В. Штупер  
511528. Некоторые наблюдения по кинетическому трению джута. Chakravarty A. C. Some observations on kinetic friction of jute. «Text. Res. J.», 1960, 30, № 8, 592—597 (англ.).—Коэффициент динамич. трения джута о гладкую стеклянную поверхность находится в пределах 0,20—0,35. Он зависит от нормального давления, скорости скольжения, влагосодержания и характера физ. и хим. обработки волокна. Значения коэф. трения о фарфор,ержавеющую сталь и дерево довольно близки к указанной величине. Коэф. трения волокна о волокно значительно выше. О. Голосенко

511529. О гемицеллюлозах волокна «Места» (*Hibiscus Cannabinus*). Sen S. K. A note on the hemicelluloses of mesta fiber (*Hibiscus Cannabinus*). «Text. Res. J.», 1960, 30, № 7, 544—545 (англ.).—Лубяное волокно «Места» используется в джутовой пром-сти. Результат его анализа (в %):  $\alpha$ -целлюлозы 60,04; пентозана 16,42; ангидрида уроновой к-ты 3,87; ацетильных групп 4,82; азота 0,19; жиров и восков 0,62; золы 0,69; лигнина 7,69. Из волокна были выделены гемицеллюлоза I (14%) и гемицеллюлоза II (1%). В составе последних соответственно было найдено (в %): пентозана 79,57 и 46,88; ангидрида уроновой к-ты 17,98 и 14,0, метоксигрупп 3,07 и 3,14. Эквивалентные веса гемицеллюлоз 1093 и 1117. Оба вида гемицеллюлоз были подвергнуты кислому гидролизу и в гидролизате с помощью метода хроматографии на бумаге определены кислые и нейтр. сахара. Нейтр. сахара состоят в основном из ксилозы с примесью галактозы, глюкозы, маннозы и рамнозы. В гидролизате из гемицеллюлозы II обнаружена также арабиноза. О. Голосенко

511530. Выявление структурных изменений на верхних концах шерстяных волокон. Grindea Mişlim, Forst Tania. Contribuţii la cunoaşterea modificărilor structurale ale virfurilor fibrelor de lână. «Bul. Inst. politehn. Iaşi», 1959, 5, № 1—2, 253—260 (рум.; рез. русск., франц.).—Установлено, что верхние концы шерстяных волокон (в отличие от низа и середины) характеризуются пониженным содержанием цистиновой серы, повышенной сорбционной способностью по отношению к  $CuSO_4$  (из аммиачного р-ра) и повышенную растворимость в щелочах. Пониженное содержание цистиновой серы указывает на меньшее количество ковалентных цистиновых связей (мостиков) в структуре верхушек волокна и этим объясняет повышенную реакционную способность последних. Полученные эксперим. результаты подтверждают ранее высказанную идею, что в верхних концах волокон мы имеем участки шерсти, подвергавшиеся фотохим. деструкции. О. Голосенко

511531. Смеси из шерсти с синтетическими волокнами. Belleli T. Les mélanges laine-fibres chimiques. Résultats d'expériences faites par I.T.F. «Bull. Inst. text. France», 1960, № 88, 19—50 (франц.; рез. англ.).—Обзор работ по изучению свойств смешанных изделий из шерсти с синтетич. волокнами, а также работ, выполненных «Комиссией по изучению смесок» при Текстильном институте. В последних работах изучено влияние извитости и физ.-мех. показателей найлонового волокна на свойства получаемых из него пряжи и трикотажа. Библ. 19 назв. О. Голосенко

511532. Повышение прочности шелка путем обработки его солями тяжелых металлов. Ходзё Нобумаса. «Дзюси како, Resin Finish. and Applic.», 1960, 9, № 4, 172—177 (японск.).

511533. Гигроскопичность тканей из синтетических волокон. Димитрива И. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. легк. пром-сти», 1960, № 3, 75—82.—

При сме  
нами ги  
пропор  
При вве  
ного ш  
гигиени  
ряду  
скорост  
511534  
в проце  
дом аэр  
«Научн  
локон».

511535  
su m u.  
70—80

511536  
штапель  
пром-ст

511537  
tag R.  
1960, 2

(франц  
опытам

обладат  
не вызи  
цесс р

диггер  
следую  
ре. По

вариа  
(100%)  
тивност  
читель

511538  
ного б  
мех и  
siderat

de sod  
in [arâ  
рез. Р

зультат  
устано  
конц-и  
на пот

511539  
щие в  
neth  
bleach

109, M  
хлорид  
9,5—1

pH 10  
иногда  
также

белит  
ления  
Собош

511540  
мажн  
лован  
b o r g

šrodol  
wego  
№ 4

франц  
тов п  
ной

исход  
получ  
таким

Из полу-  
структура  
жута, вы-  
явлениям  
м.

Штупер  
ическому  
observa-  
е, 1960, 30,  
ч. трения  
находится  
ного давл-  
и халия коэф.  
ерво до-  
трения  
Олосенко  
(Hibis-  
micellulo-  
Res. J.,  
волокно  
Результат  
ана 16,42;  
уип 4,82;  
лигнина  
иолоза I  
оследних  
на 79,57  
метокси-  
целлюлоз  
вергнуты  
ью мето-  
ислые и  
вном из  
инозы и  
обнару-  
Олосенко  
ий на  
a Mişi-  
a modifi-  
a. «Bul.  
0 (рум.;  
е концы  
редины)  
дистин-  
стью по  
вышен-  
содержа-  
е кол-во  
в струк-  
вышен-  
ученные  
ыказан-  
имеем  
струкции.  
Олосенко  
е воло-  
имiques.  
ll. Inst.  
англ.).—  
изделий  
бот, вы-  
к» при  
изучено  
айлоно-  
пряжи  
Олосенко  
м обра-  
Н о б у-  
», 1960,

ический  
учебн.  
5—82.—

При смешении синтетич. волокон с природными волокнами гигроскопичность смешанной ткани возрастает пропорционально содержанию последних в изделии. При введении в капроновые ткани пряжи из натуральных шелка (или иных гигроскопичных волокон) их гигиенич. свойства заметно улучшаются, так как наряду с повышением гигроскопичности понижается и скорость десорбции влаги.

О. Голосенко

5П534. Разрушение органических летучих кислот в процессе анаэробной мочки конопли и кенафа методом аэробной регенерации жидкостью. Миронов К. М. «Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т пром-сти луб. волокон», 1960, № 13, 28—39

5П535. Промывка шерсти-сырца. Shimizu Sumiichi «Sanseiku kōgō, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 2, 70—80 (японск.)

5П536. Влияние апертур на электропроводность штапельных волокон. Тугеев К. С. «Текстильн. пром-сть», 1960, № 6, 43—44

5П537. Распихтовка бромитом натрия. Freytag R. Désencollage au bromite de sodium. «Teintex», 1960, 25, № 5, 323, 325—326, 329, 331—332, 335, 337 (франц.).—Лабораторными и полупроизводственными опытами показано, что холодные щел. р-ры  $\text{NaBrO}_2$  обладают способностью быстро разрушать крахмал, не вызывая при этом хим. разрушения целлюлозы. Процесс распихтовки тканей может быть проведен на джигере или (ходовым способом) на плосковке с последующей короткой выдержкой ткани в компенсаторе. После завершения распихтовки ткань можно отваривать без промежуточной промывки. Расход  $\text{NaBrO}_2$  (100%) составляет 0,4 г на 1 кг суровой ткани. Эффективность  $\text{NaBrO}_2$  как распихтовочного средства значительно превышает таковую  $\text{NaClO}_2$  и  $\text{NaOCl}$ .

О. Голосенко

5П538. К вопросу щелочной отварки и гипохлоритного белизны льняных пряжи и тканей, изготовляемых из сырья РНР. Avachian A., Turcu G. Considerații asupra fierberii alcaline și albirii cu hipoclorit de sodiu a firelor și țesăturilor de din fibre produse în țară. «Ind. text. (RPR)», 1960, 11, № 6, 224—229 рум.; рез. русск., нем., франц., англ.).—Обсуждаются результаты проведенных исследовательских работ по установлению влияния т-ры и длительности варки, концентрации вспомогательных продуктов и расхода хлора на потерю веса, качество и белизну изделий.

О. Голосенко

5П539. Подготовка и белизнение. 7. Важнейшие белиющие вещества и способы белизнения. Campbell Kenneth S. Preparation and bleaching. 7. The principal bleaching materials and methods. «Text. World», 1959, 109, № 12, 85, 94—95 (англ.).—Краткий обзор. Гипохлоритное белизнение рекомендуется проводить при pH 9,5—11 и т-ре 13—18°, а перекисное белизнение при pH 10,3—10,6 и т-ре 82—99°. В белизние р-ры  $\text{H}_2\text{O}_2$  иногда рекомендуется вводить, кроме силиката Na, также карбонат, пирофосфат натрия, NaOH, оптич. белители. Отмечена целесообразность перекисного белизнения под давлением, позволяющего ускорить процесс. Сообщение 6 см. РЖХим, 1960, № 24, 99115.

В. Штупер

5П540. Перекисный способ белизнения хлопчатобумажных тканей в кислой среде, основанный на образовании в ней надуксусной кислоты. Roegner Ingelborg. Bielenie tkanin bawełnianych nadtlenkami w środowisku kwaśnym drogą wytwarzania kwasu nadoksoowego w kąpieli bieliącej. «Przegl. włókienn.», 1960, 14, № 4, 266—270 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.).—Обсуждаются результаты проведенных опытов по белизнению хлопчатобумажных тканей надуксусной к-той, непосредственно образуемой в ванне из исходных продуктов. Указаны хим. свойства, методы получения и анализа надуксусной к-ты. Рассмотрены также влияние различных стабилизирующих и мою-

щих средств, достигаемая степень белизны, эффект распихтовки, вопросы разрушения волокна.

О. Голосенко

5П541. Отбелка льняной пряжи на аппаратах. Schödel E.-Ottmar. Die Leinenbleiche im Garn auf Apparaten. «Spinner und Weber», 1960, 78, № 7, 480—481 (нем.; рез. франц., англ.).—Предложен ускоренный способ перекисной  $\frac{3}{4}$  отбелки льняной пряжи. Отваренную пряжу обрабатывают в ванне, содержащей в 1 л жесткой воды (60 мг/л  $\text{CaO}$ ): 1 мл сульфированного высокомолекулярного спирта, 4 г соды кальцинированной (pH 11), 0,66 г активного кислорода и 1 г органич. стабилизатора. Отбелку ведут 15 мин. при 60°, затем т-ру медленно поднимают до 85°. Через 90 мин. после начала процесса добавляют 1 г/л калгона и т-ру поднимают до 92°. Калгон способствует последующей промывке и улучшает прочность отбеленной пряжи на разрыв. Затем следует промывка горячей и холодной водой. Для получения  $\frac{4}{4}$  отбелки процесс повторяют с половинной (против первой ванны) конц-ей активного кислорода.

В. Алипов

5П542. К вопросу химической отделки натурально-го шелка с применением привеса. Kim mel E., Pora Elena. Contribuții la procesul chimic de innobilare a mătăsii naturale prin îngreunare. «Ind. text. (RPR)», 1960, 11, № 1, 18—22 (рум.; рез. русск., нем., англ., франц.).—Результаты практич. изучения оловянно-фосфатно-силикатного способа утяжеления шелка. Установлены оптимальные условия обработки, не вызывающие повреждения волокна. Описаны аналитич. методы контроля рабочих ванн и привеса шелка. Разработанные авторами процессы положены в основу технологии первого предприятия по отделке шелка, построенного в РНР.

О. Голосенко

5П543. Паровая и термическая стабилизация волокна нейлон 6. Сообщение V. Результаты рентгенографических исследований. Tsuruta Motohiro, Koshimo Akio. «Кобунси кагаку, Chem. High Polym.», 1959, 16, № 171, 391—394 (японск.; рез. англ.).—Рентгенографические исследования показывают, что в результате термич. и паровой стабилизации нейлона 6 наблюдается повышение кристалличности волокна, особенно явно выраженное в последнем случае. Интенсивность пятен, отраженных поверхностью (020), снижается более сильно при запаривании, чем при прогреве волокна. Поскольку паровая стабилизация снижает ориентацию кристаллитов не очень заметно, то это снижение ориентации не может являться причиной наблюдаемого в результате запаривания повышения накрашиваемости нейлона. Сообщение IV см. РЖХим, 1960, № 23, 94827.

О. Голосенко

5П544. Причины изменения форм фиксированных монофиламентных перлоновых нитей. Wegener Walthier. Ursachen der Vorförmung von fixiertem Perlonmonofil. «Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern», 1959, 9, № 10, 677—684 (нем.).—Усадка перлоновых нитей во внешних слоях паковки в процессе фиксации на жестких алюминиевых патронах составляет ~2%, на алюминиевых патронах с эластичной бумажной обкладкой ~5% и на сжимаемых патронах ~11%. При фиксации крученных нитей на жестких патронах изменение формы поперечного сечения и длины нити, нарастающее от внутренних слоев к наружным, является неизбежным. Для обеспечения равномерной усадки надо пользоваться эластичными гильзами, обладающими, однако, достаточной упругостью, чтобы воспрепятствовать полной усадке нитей. Возникающие в процессе кручения различия в напряжении отдельных участков процессом фиксации полностью устраняются. Результаты исследования изменения формы нитей, их усадки, напряжений, динамометрич. показателей и номера пояснены микрофотографиями, диаграммами и таблицами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 90778.

О. Голосенко

5П545. Фиксация смешанных тканей из шерсти и ланона на обычном отделочном оборудовании шерстяной промышленности. Wiedemann Fritz. Die Fixierung von Woll/Lanofasermischgeweben im Volltuchbetrieb unter Berücksichtigung der vorhandenen Appreturmaschinen. «Dtsch. Textiltech.», 1960, 10, № 7, 352—353 (нем.).—Работа показала, что промежуточная или заключительная стабилизация тканей из смесок шерсти, ланона (полиэфирного волокна) и вискозного штапельного волокна может быть удовлетворительно выполнена на заключительном декатировочном каландре. При давлении пара 2—4 атм и длительности обработки до 20 мин. с повышением длительности процесса или давления пара (в указанных пределах) наблюдаются неуклонное повышение устойчивости тканей к смятию и к усадке, а также повышение гладкости ткани. О. Голосенко

5П546. Синтетические волокна в коврах. Сообщение 2. Ворсовая пряжа по шерстяной, льняной и джутовой системам. Sneyd H. Man-made fibres in carpets. 2. Pile yarns on woollen, flax and jute systems. «Text. Mercury and Argus», 1960, 142, № 3745, 817—818, 821 (англ.).—Сообщение 1 см. РЖХим, 1960, № 24, 99182.

5П547. Проблемы химии крашения. Oda Ryohei. «Сэнсёку когё, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 1, 6—8 (японск.).

5П548. Изучение красящей способности кислотных азокрасителей. Часть IV. Iijima Toshiro, Sekido Minoru. «Сэнсё гаккайси, Sen-i gakkaiishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan», 1959, 15, № 41, 941—946 (японск.; рез. англ.).—Изучена равновесная сорбция нейлоном 6 азокрасителей (АК) со скелетной структурой:  $\alpha$ -нафтиламин  $\rightarrow$   $\beta$ -нафтол. Равновесная сорбция АК в области рН, большей изоэлектрич. точки нейлона 6, оказалась неожиданно высокой, особенно для моносulfированного АК (нафтионовая к-та  $\rightarrow$   $\beta$ -нафтол). Для этого АК поглощение при рН 10 выразилось в  $2,2 \cdot 10^{-3}$  ммоль/г волокна. С другой стороны, было установлено, что сорбция АК линейно зависит от содержания концевых аминогрупп в нейлоне 6 даже при рН 10. Экстраполированием определено, что при нулевом содержании концевых аминогрупп сорбция АК должна составить  $2,5 \cdot 10^{-3}$  ммоль/г волокна, что совпадает с данными равновесной сорбции АК скелетной структуры, т. е.  $\alpha$ -нафтиламин  $\rightarrow$   $\beta$ -нафтола. Отсюда делается вывод, что адсорбция за счет неполярных сил содействует крашению, хотя основное поглощение АК должно быть приписано соевым связям АК с концевыми аминогруппами волокна, проявляющимися даже в цел. области при рН 10. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 11, 45219. В. Ш.

5П549. О величине средства 4,4'-диоксифенилалканов к хлопчатобумажному волокну. Сообщение 1. Ключев В. Н., Мешкова Т. С. «Изв. высш. учебн. заведений. Технол. текстиль. пром-сти», 1960, № 3, 143—147.—Определены величины средства к волокну (при 90°) 4,4'-диоксифенилметана, 4,4'-диоксифенилэтанана, 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана, 4,4'-диоксифенил-2,2-бутана и 4,4'-диоксифенил-1,1-циклогексана. Они оказались того же порядка, что и величины средства наиболее распространенных азотолов. Особенно близкое значение к азотолу А ( $-2,2$  ккал/моль) имеет 4,4'-диоксифенил-2,2-пропан ( $-2,14$  ккал/моль). Если исходить из величины средства к волокну, то 4,4'-диоксифенилалканы могут быть применены в качестве азосоставляющих в холодном крашении.

Из резюме авторов  
5П550. Реакции взаимодействия проционовых красителей с целлюлозой. Dawson T. L., Fern A. S., Preston C. The reactions of cold-dyeing procion dyes with cellulose. (J. Soc. Dyers and Colourists», 1960, 76, № 4, 210—217 (англ.).—Выполнены три группы опытов из начальной серии исследований механизма р-ции проционовых красителей с целлюлозой: 1) взаимодей-

ствие красителей с водн. средой; 2) р-ции красителей с модельными компонентами, содержащими первичные и вторичные гидроксильные группы и 3) взаимодействие красителей с целлюлозой. Конц-ии активных и неактивных форм определялись методами хроматографии на бумаге, растворением окрашенного волокнистого материала в  $H_2SO_4$  с последующим колориметрированием, цветной р-цией с щелочно-пиридиновым р-ром (5 г NaOH и 550 мл пиридина в 1 л воды) и электрометрич. титрованием  $AgNO_3$ , выделяющегося хлор-иона; контролировалась также растворимость окрашенных волокон в медно-аммиачном р-ре и  $H_2SO_4$ . Скорость гидролиза дихлор-S-триазиниловых красителей зависит от структуры красителей, рН среды и т-ры. Приведены эксперим. данные для проционовых красителей ярко-красного 2В, синего 3Г и желтого R. Скорость р-ции красителей с первичными и вторичными гидроксильными группами исследована на примере взаимодействия с 50% водн. р-рами *n*-пропанола и изопропанола. Получены следующие данные соотношения скоростей р-ции OH-перв / OH-втор: ярко-красный 2В 3,7; красный G 5,9; ярко-синий R 6,6; желтый R 7,2; синий НВ 13,4; ярко-красный НЗВ 15,2. Для красного G найдены следующие константы скорости его р-ции ( $k \cdot \text{мин}^{-1}$ ) с *n*-пропанолом 0,58, изопропанолом 0,08 и с водой 0,12. Относительные скорости взаимодействия красного G с различными гидроксильными компонентами (в 0,1 н. NaOH при 20°) составляют: вода 4,0;  $CH_3OH$  12,3;  $C_2H_5OH$  7,4; *n*-пропанол 4,8; изопропанол 0,7; глюкоза 5,3;  $\alpha$ -метил-глюкозид 6,2. Вследствие образования поперечных связей при взаимодействии молекул красителей с двумя и тремя соседними молекулами целлюлозы окрашенные волокна становятся нерастворимыми в медно-аммиачном р-ре и в 50%  $H_2SO_4$ . При повышении т-ры (40°, рН 11, время 30 мин.) по крайней мере одна из связей гидролизует и растворимость увеличивается. Библ. 29 назв. Л. Бельский

5П551. Фотохимия в помощь работникам красильной промышленности. Сообщение 12. Kujirai Chugo. «Сэнсёку когё, Dyeing Ind.», 1959, 7, № 12, 955—956 (японск.).—Сообщение 11 см. РЖХим, 1960, № 23, 94957.

5П552. Ускоренное крашение гидрофобных волокон — закономерности и механизм процесса.—Accelerant dyeing of hydrophobic fibers — principles and mechanisms. «Amer. Dyestuff Reporter», 1959, 48, № 23, 37—45 (англ.).—Исследование процесса крашения гидрофобных волокон дисперсными красителями (К) в присутствии переносчиков (П) позволило выдвинуть следующий механизм крашения. П абсорбируется волоком и разрушает его структуру. К диффундирует через «поры», образованные вследствие термич. диссоциации связей между цепями молекул волокна. Абсорбированный П частично замещает эти связи более легко разрушающимися связями «волокно — П» и этим повышает как проницаемость волокна, так и диффузию К. Опыты не подтвердили принятого мнения о большом значении растворимости К в П; степень растворимости К в П и эффективность действия П не зависят друг от друга. Результаты исследования показали, что если П не сорбируется волоком, то он и не вызывает ускорения процесса крашения. Всякое повышение сорбции П волоком приводит и к ускорению крашения. Водопоглощение волокна найдено одинаковым как в присутствии П, так и без него. Установлено, что набухание волокна не является необходимым условием эффективного действия П. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1960, № 16, 68002. О. Славина

5П553. Замечания относительно механизма крашения дисперсными красителями. Váradí Gyula, Jantai Árpád. Észrevételek a diszperziós festékek színezési mechanizmusával kapcsolatban. «Magyar tex-

tiltechn.  
ваются  
факторо  
персими  
растворе  
раздел  
фузии  
процесс  
нем пе  
5П554  
механич  
Н а и с  
mechan  
schau»,  
на уско  
наибол  
матери  
сос жид  
или ди  
сказыв  
ми кра  
очень с  
в нап  
прожиг  
5П555  
ных ве  
jii M  
Chemis  
5П556  
(найло  
Polyam  
tilveres  
ми ка  
(найло  
ково,  
сители  
ствие  
бее. Д  
цибала  
3 груп  
70° та  
бпрако  
70° ме  
но вы  
приме  
А. Ки  
надич  
блоку  
подбо  
силы  
CH<sub>3</sub>CO  
2%),  
3%) я  
т-ра  
чител  
крася  
териан  
(1—5  
S, 5%  
кислот  
5П557  
ловым  
ing I  
5П558  
тетич  
a la  
«Inge  
201—  
блем  
реки  
лозия  
5П559  
Ве а



красителей первичные взаимодействия и переноса красителя; его миграцию к поверхности волокон; процесс адсорбции и диффузии внутри волокон. Более детально рассмотрен процесс крашения полиэфиновых волокон с применением переносчиков и в их отсутствие. С. Розенфельд

5П554. Экспериментальное исследование влияния механических воздействий на процесс крашения. Häusermann J. L. Experimentelle Untersuchung von mechanischen Einflüssen auf Färbeprozesse. «Text-Rundschau», 1960, 15, № 8, 413—422 (нем.). — Показано, что на ускорение процесса крашения и прокрас тканей наиболее заметное влияние оказывают: перемещение материала в направлении максим. сопротивления, процесс жидкости через ткань, ультразвуковые колебания или динамич. удары. Эти механич. факторы сильнее сказываются при крашении дисперсными, чем прямыми красителями. Значительно менее выраженное или очень слабое влияние оказывают перемещение ткани в направлении миним. сопротивления, опрыск р-ра, прожим ткани. О. Голосенко

5П555. Влияние ионогенных поверхностноактивных веществ на крашение. Kondo Tamotsu, Fujii Mitsuo. «Aoyu kagaku, Yukagaku, J. Japan Oil Chemists Soc.», 1960, 9, № 3, 128—131 (японск.)

5П556. Крашение полиамидного волокна рилсан (найлон 11). Stern R., Gyga R. Das Färben der Polyamidfasern Rilsan (nylon-11). «SVF Fachorgan Textilveredlung», 1960, 15, № 2, 92—94 (нем.). — В то время как дисперсные красители накапливают рилсан (найлон-11), найлон-6 и найлон 66 примерно одинаково, кислотные и кислотные металлосодержащие красители (комплекс 1:2) накапливают рилсан (вследствие его более компактной структуры) заметно слабее. Для рилсана пригодны цианетовые, кислотные и цибалановые красители. Первые подразделяются на 3 группы: А — быстровыбирающиеся (выбирание при 70° такое же, как и при 90—95°) — 9 марок; В — выбирающиеся со средней скоростью (накапливают при 70° меньше, чем при 90—95°) — 5 марок и С — медленнее выбирающиеся — 12 марок. При т-рах 90—95° можно применять все три группы, при 70° — только группу А. Кислотные красители на рилсан характеризуются наличием насыщающей конц-ии (в пределах 2—3%) и блокирующего эффекта, что требует индивидуального подбора совместимых марок. В качестве добавок в красильные ванны для светлых тонов рекомендуется  $\text{CH}_3\text{COOH}$  40% (3%) и иввадин BL или AR (0,5%—2%), для средних и темных тонов —  $\text{HCOOH}$  85% (3—5%) и иввадин (0,2—1%). Цибалановые красители при т-рах 100° окрашивают лишь в светлые оттенки и значительно лучше при 120—130°. Смеси рилсан + шерсть красят в присутствии переносчика — иввалона PR. Материал обрабатывают 10 мин. при 50° иввалом PR (1—5 мл/л), затем добавляют 1—3% цибалановой соли S, 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и краситель; за 30 мин. доводят до кипения и красят при кипении 1 час. Л. Бельский

5П557. Крашение смесок из целлюлозных и акриловых волокон. Asami Hirozo. «Сэнсёку корё, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 2, 80—89 (японск.).

5П558. К вопросу крашения смесок шерсти с синтетическими волокнами. Carbonell J. Contribución a la tinturación de mezclas de lana y fibras sintéticas. «Ingeniería text.», 1960, 27, № 145, 284—285, 287, 289, 291—293, 295, 297, 299—300 (исп.). — Обсуждение проблемы и практич. указания по выбору красителей и режимов крашения смесок шерсти с полиамидными, полиэфиновыми и полиакрилонитрильными волокнами. О. Голосенко

5П559. Новые достижения в крашении шерсти. Beal W. Modern wool dyeing techniques. «Hosiery Ti-

mes», 1960, 33, № 373, 59, 61, 65 (англ.). — Современные способы крашения шерсти (Ш) в виде волокна, ровницы или ткани являются непрерывными. Процесс складывается из пропитки Ш р-ром красителя в присутствии соответствующих добавок, запаривания или сушки, пропуска через кислую фиксирующую ванну и последующей промывки. Этот способ имеет следующие преимущества: короткое время крашения, улучшение прядильных свойств волокна и ровницы, получение равномерных окрасок, по устойчивости не уступающих получаемым по обычному способу. Для получения ярких окрасок на карбонизованной, но не нейтрализованной Ш, содержащей ~4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оказались пригодными поляр-красители. Крашение порсовых тканей из смеси Ш с вискозой ведется в кислом р-ре смесями отобранных красителей (для хлопчатобумажных и шерстяных тканей). О. Славина

5П560. Старые и новые красители для шерсти. Механизм крашения. Grenda M. Coloranți vechi și noi pentru vopsirea lână. «Mecanisme tinctoriale. Ind. text. (RPR)», 1960, 11, № 3, 94—99 (рум.; рец. русск., нем., франц., англ.). — Рассмотрено влияние отдельных факторов (рН, электролитов и др.) на скорость и равномерность крашения шерсти металлосодержащими красителями с комплексами 1:1 и 2:1. Дана сравнительная оценка этих двух типов красителей и интерпретация механизма процесса крашения. О. Голосенко

5П561. Оборудование для крашения тканей при температурах выше 100°. Kuroda Shizuo. «Сэнтя гаккайси, Sen-i gakkaiishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 2, 135—141 (японск.)

5П562. О некоторых возможностях, создаваемых применением тонкодисперсных кубовых красителей в крашении тканей. Pelle B. J. Enkele toepassingsmogelijkheden van de extra-fijn-poedermerken der Pernithreenkleurstoffen in de stukververij. «Tex», 1960, 19, № 9, 566—569 (гол.). — Обсуждаются преимущества и способы применения пернитренных кубовых красителей в форме высокодисперсных порошков при плюсовочно-джигерном и джигерном способах крашения тканей. О. Голосенко

5П563. Миграция дисперсных кубовых красителей в процессе крашения. Bräuer M. Die Pigmentwanderung in der Färberei mit Küpfenfarbstoffen. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 9, 1102—1109. Diskuss., 1109 (нем.; рец. англ., франц., исп.). — Экспериментально изучены и обсуждены основные факторы, влияющие на миграцию дисперсных кубовых красителей при крашении тканей (Т) по двухфазному способу: степень набухаемости волокна, степень отжима Т, влажность поступающей на плюсовку Т, длительность пребывания Т в корыте плюсовки, длительность нахождения оплюсованной Т на воздухе до сушки, разность т-ры между оплюсованной Т и окружающим воздухом, степень дисперсности красителя и содержание диспергаторов в плюсе. Рассмотрено также влияние электролитов, загустителей, текстильных вспомогательных продуктов и других добавок на понижение миграции красителей. Даны практич. указания по рациональному ведению процесса крашения Т. О. Голосенко

5П564. Новый метод крашения кубовыми красителями на непрерывно действующем оборудовании или в плюсовочно-роlikовой установке. Lamoen F. L. J. van, Byrsten H. Une nouvelle méthode pour la teinture des colorants de cuve dans un bain à la continue ou sur l'installation Pad-Roll. «Teintex», 1960, 25, № 7, 497, 499—500, 503, 505—506. Diskuss., 506, 509, 511. (франц.); «Färgeri-teknik», 1960, 36, № 7, 115—116, 118—122 (шведск.). — Лабораторно разработан и проверен в полупроизводственных условиях новый метод крашения. Он основан на плюсовании ткани суспензией невосстановленного красителя, содержащей также кол-ва  $\text{NaOH}$ , гидросульфита и  $\text{CH}_2\text{O}$ , при которых восстановительный потенциал ванны при 20° был бы

несколько менее отрицательным, а при 100° — более отрицательным, чем лейкопотенциал примененного кубового красителя. Оплюсованная ткань без промежуточной сушки поступает в зрельник, а затем в промывной аппарат. Преимущество этого метода перед обычным плюсовочно-запарным способом крашения авторы усматривают в сокращении одного процесса сушки и вторичной операции плюсования ткани шел. р-ром гидросульфита. Кроме того, этот метод позволяет организовать процесс крашения тканей кубовыми красителями на шведской установке «швед-ролл». В последнем случае камера для накачки розника должна быть заполнена насыщ. не содержащим воздуха паром. Длительность процесса восстановления в зависимости от примененного красителя может составлять от 2 до 5 час. Производственная отработка этого метода еще не закончена. О. Голосенко

**5П1565.** Практические указания для успешного окрашивания в аппаратах целлюлозных волокон индентриновых красителями. Часть II. Berndt Friedrich. Praktische upute za bojenje celuloznih vlakana u aparatima s Indantren bojilima. II. dio. «Tekstil», 1960, 9, № 2, 85—93 (серб.-хорв.; рец. нем., англ., франц.).— Рассмотрены методы крашения: суспензионный, лейкокислотный и из восстановленного куба; даны рекомендации по выбору наиболее пригодных марок кубовых красителей и текстильных вспомогательных в-в. Приведены подробные технологич. указания по крашению на аппаратах чесаной ленты, искусств. шелка на лаковках, тесьмы для застежек «молния». Часть I см. РЖХим, 1960, № 24, 99143. О. Голосенко

**5П1566.** Крашение волокна эсклан артизиловыми красителями фирмы Сандон.— «Сансёку корё, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 4, 253—254 (японск.)

**5П1567.** Синтетические волокна. Принцип изготовления, крашение, аниретирование, печатание. Часть III. Pozza Girolamo. Les fibres synthétiques. Principes de fabrication. Teinture. Apprêts. Impression. 3me part. «Rev. text.», 1960, 59, № 1, 33—40; № 2, 94—108 (франц.).— Обзор (крашение ацетилцеллюлозных и полиамидных волокон дисперсными и растворимыми красителями для ацетатного волокна; прочность окраски). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 90922. И. Козлов

**5П1568.** Образование на капроне нерастворимых оксидокрасителей. (Из работ Ивановск. хим.-технол. ин-та). Морыганов П. В., Мельников Б. Н. «Текстиль. пром-сть», 1960, № 6, 40—42.— Показано, что капроновое волокно сильнее сорбирует азотины, чем азотолы. Поэтому при крашении азотолы берутся в избытке. Для получения высокодисперсных суспензий азотолы диспергировали с помощью микроэмульгатора в воде, содержащей 5—10 г/л ализаринового масла; азотины растворяли в спирте и переводили в суспензию разбавлением этого р-ра водой, содержащей ализариновое масло. Один литр пропиточного р-ра содержал 2 г азотола, 1 г азоамины, 3 мл метанола, 0,8 г 100%-ного едкого натра и 8 г ализаринового масла. Обработку в этом р-ре при модуле 1:40 и т-ре 70—80° вели в течение 10—15 мин. Увеличение длительности обработки до 30—60 мин. необходимо только для получения очень интенсивных оттенков. После пропитки незакрепившиеся азотол и азоамины удаляют промывкой в теплой воде при 40—50°. Затем следует проявление окраски, т. е. диазотирование и сочетание. Этот процесс вели в р-ре, содержащем 20 мл/л 98%-ной уксусной к-ты и 5 г/л нитрита натрия в течение 10 мин. при 20° и в течение 20 мин. при 40—50°. Приведены показатели прочности (к мокрым обработкам и трению) нескольких окрасок, полученных с использованием различных комбинаций отечественных азотолов и азоаминов. Д. Горин

**5П1569.** Графическое определение состава ацетатной буферной смеси для проявления азотоловых окра-

сок. Weissink J. L., Wormgoor B. R. H. Crafisch vaststellen van samenstelling en correctie van na-aet-vaat/azijnzuur buffermengsel bij het ontwikkelen van naftolkleuren. «Тех», 1960, 19, № 6, 341—347 (гол.).— Подробно описан графич. метод расчета состава буферной смеси, обеспечивающей поддержание величин рН проявительной ванны на оптимальном (для данной диазосоли) уровне. Метод позволяет корректировать как конц-ию, так и соотношение ацетата Na и уксусной к-ты в соответствии с кол-вом соляной к-ты, содержащейся в диазосоли, и кол-вом NaOH, вносимого в ванну с азотолом. Использование предложенного способа графич. расчета при аппаратном или джигерном крашении позволяет улучшить качество и воспроизводимость окрасок. О. Голосенко

**5П1570.** Черный краситель польской марки А. Качишак Франтишек. «Текстиль. пром-сть», 1960, № 6, 72—74.— Выпущенное в ПНР п-сульфаниновое производное дифениламина успешно применяется для получения окислительной черной печати по тканям из различных волокон. Приведены рекомендуемые составы печатных красок. Д. Г.

**5П1571.** Белые и цветные узоры на тканях, окрашенных биризовым светопрозрачным красителем. Ростовцев В. Е. «Текстиль. пром-сть», 1960, № 6, 38—40.— На ткани, окрашенной прямым биризовым светопрозрачным, можно получить белые и цветные вытравные узоры. Для получения вытравной бели применяют печатную краску, содержащую в 1 л 100—150 г ронгалита, 100 г лейкотропа В в пасте (или 50 г лейкотропа О) и 75 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Цветная вытравка достигается использованием обычных кубовых печатных красок (из полициклокетонных красителей), по ронгалитно-натриному способу, без введения в них лейкотропа. Из резюме автора

**5П1572.** О воспламеняемости текстильных изделий. Grether W. Über die Brennbarkeit von Textilien. «Mitt. Textilind.», 1960, 67, № 7, 164—167 (нем.).— Лабораторные опыты и анализ статистич. данных о несчастных случаях, связанных с загоранием одежды, показывают, что синтетич. волокна являются менее опасными в пожарном отношении, так как они, в частности нейлон, значительно менее легко воспламеняются, чем натуральные волокна. Однако нужно иметь в виду, что тонкие или воздушные ткани, независимо от вида волокна, из которого они изготовлены, легко воспламеняются. В. Алинов

**5П1573.** Огнезащитная пропитка джутовых тканей. Часть I. Общий обзор и методы испытания. Sen Gupta S. R. Fireproofing of jute fabrics. Part 1. General and design of suitable test methods. «Jute and Gunny Rev.», 1960, 12, № 3, 89—91, 93—97, 99—101 (англ.).— Обзор способов придания тканям свойства невоспламеняемости, взглядов на механизм защиты, типов продуктов, используемых для обработки. Подробно рассмотрены методы испытания огнестойкости тканей и технич. требования, предъявляемые к джутовым тканям с огнезащитной пропиткой. Ц. Росинская

**5П1574.** Изучение процесса несминаемой отделки тканей мочевиноформальдегидными смолами. 13. Механизм противосминающей отделки смолы сумитекс 901. Hida Masao, Niino Shogo, Konno Yukio. «Санъи гаккайши, Sen-i gakkaiishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 4, 334—338 (японск.; рец. англ.).— Для выяснения механизма отделки изучалось изменение физ. свойств (угла раскрытия, эластичности, влагопоглощаемости) и содержания N в тканях из вискозного шелка, отделанных смолкой сумитекс 901 (диметилолэтиленмочевинной) и затем подвергнутых многократной стирке. При этом было установлено, что по физ. свойствам ткани, отделанные этим продуктом, занимают промежуточное положение между тканями, отделанными формальдегидом и диметил-

олмочевин  
N и угло  
свойства  
обработк  
обработк  
ми к и  
делается  
текстом т  
зованию  
долозы  
Предыд

5П1575.  
нио см  
Döcke  
bezug a  
«Dtsch.  
На осно  
эффект  
тов на  
азинго  
отделк  
тирован

5П1576  
Сноб  
нию  
мидэу  
Rept Oc  
рез. ан  
1961, 1  
мость т  
что это  
зовани  
дедки.  
ная, н  
сравнен  
ших за  
го или  
номери  
ложенн  
ших за  
ся на  
явлени  
вискоз  
шелка,  
стка э  
даже  
научен  
на гр  
ных Т  
обработ  
к-т или  
не уда  
быть  
р-ров;  
очища  
при и  
бота п  
шая ст  
связан  
зума  
зывает  
удерж  
лий.  
5П15  
силико  
les pa  
26 (ф  
(С), о  
прият  
прош  
лях, л  
выпол  
ветст

олмочевиной. После 1—2-кратной стирки содержание N и углерода заметно понижаются, но эластичность тканей почти не изменяются. По сравнению с обработкой диметилполмочевиной физ. свойства тканей, обработанных продуктом, следует считать устойчивыми к процессу стирки. Из полученных результатов делается вывод, что устойчивость обработанных суми-тексом тканей к смыванию должна быть приписана образованию поперечных связей между молекулами целлюлозы и распределяющейся внутри волокон смолы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 1, 3364.

О. Голосенко

5П575. Сравнительные исследования по понижению сминаемости тканей в сухом и мокром состоянии. Döcke Werner. Vergleichende Untersuchungen in bezug auf die Trocken- und Naßknitterarmusrüstung. «Disch. Textiltechn.», 1960, 10, № 7, 354—357 (нем.).— На основе проведенной эксперим. работы обсуждаются эффективность различных смолообразующих продуктов на базе мочевины, ее циклич. производных и триазолов. Отмечается, что на достигаемые результаты отделки оказывают влияние не только условия аппретирования, но также вид пряжи и структура тканей.

О. Голосенко

5П576. Изучение загрязняемости тканей. Часть 7. Способность тканей, обработанных смолами, к загрязнению и очистке. Matsukawa Tetsuya. «Отношение даёси дайгаку сидзэн катяку хококу, Natur. Sci. Rept. Ochanomizu Univ.», 1959, 10, № 1, 31—47 (японск.; рез. англ.).— В предыдущем сообщении (см. РЖХим, 1961, 1П450) была отмечена повышенная загрязняемость тканей (Т), обработанных смолами, и показано, что это явление связано главным образом с использованием акриловых полимеров (АП) в процессе отделки. Циклич. диметилполэтиленмочевина, как таковая, незначительно повышает загрязняемость Т по сравнению с АП. Использование катионного, анионного или неионного типа АП не показывает в этом отношении существенных различий. Высказано предположение, что источником механ. сил, удерживающих загрязнения, является пленка АП, образующаяся на поверхности хлопчатобумажных волокон. Это явление было детально исследовано также на Т из вискозного, ацетатного, винилового и нейлонового шелка, обработанных АП, причем обнаружено, что очистка этих Т от загрязнений весьма затруднительна даже при применении горячих мыльных р-ров. Было изучено также влияние и некоторых иных видов смол на грязеудерживающую способность хлопчатобумажных Т. Найдено, что загрязнения, нанесенные на Т, обработанные эмульсиями смол из высших жирных к-т или солей четвертичных аммониевых оснований, не удаляются при промывке чистой водой, но могут быть удалены при применении горячих мыльных р-ров; в отличие от них Т, обработанные силиконами, очищаются от загрязнений значительно труднее даже при использовании мыльных р-ров. Проведенная работа позволила прийти к выводу, что грязеудерживающая способность Т, обработанных АП, непосредственно связана с хим. структурой этих полимеров; используемая форма полимеров (эмульсия или р-р) не оказывает существенного влияния на величину грязеудерживающей способности обработанных АП изделий.

О. Голосенко

5П577. Гидрофобная отделка текстильных изделий силиконами. Ganschberg A. Hydrofugation des textiles par les silicones. «Rev. textiles», 1960, 16, № 5, 21—25 (франц.).—Ткани, аппретированные силиконом (С), обладают хорошей и устойчивой гидрофобностью, приятным туше, хорошей паропропускной способностью. Для пропитки применяют либо р-ры С в органич. р-рителях, либо дисперсии С в воде. Первый способ проще в выполнении, дает постоянные результаты и при соответствующем подборе катализатора позволяет прово-

дить полимеризацию при умеренной т-ре даже порядка  $\sim 20^\circ$ . Недостатки его связаны с огнеопасностью и токсичностью применяемых р-рителей. Второй способ более экономичен и безопасен. Его отрицательные стороны: ограниченная стойкость дисперсий, непостоянство результатов, высокая т-ра полимеризации ( $150\text{--}160^\circ$ ). Отделку С можно комбинировать с отделкой искусств. смолами, придавая тканям как гидрофобность, так и пониженную сминаемость. Для полного развития гидрофобных свойств пленки С она должна быть полимеризована. Полимеризацию ведут при т-ре  $200\text{--}250^\circ$ . Катализатор снижает т-ру полимеризации до  $80\text{--}160^\circ$ . Лучшие катализаторы при работе с р-рами С — эфиры ортотитановой к-ты, напр. бутиловый, который позволяет получать превосходный гидрофобный эффект даже при обычной т-ре. При работе с эмульсиями применяют цинковые, циркониевые или оловянные соли жирных к-т. Отмечается возможность применения некоторых растворимых в воде соединений титана. Более полное изучение механизма фиксации С должно расширить и упростить способы их применения для гидрофобирования тканей. Приведены результаты испытаний устойчивости гидрофобной отделки, определенной различными способами.

В. Алипов

5П578. Исследования по гидрофобированию текстильных изделий силиконами. Glenz Oskar. Untersuchungen über die Hydrophobierung von Textilien mit Siliconen. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 9, 1125—1129. Diskuss., 1129 (нем.; рез. англ., франц., исп.).— Силиконовые препараты в последнее время стали применять для обработки не только синтетич. волокон, но также хлопка и шерсти. В основном применяют полисилоксаны, в которых атомы кремния замещены либо только метильными группами, либо метильными группами и атомами водорода. К ним относятся диметилполисилоксан (I)  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$  и водородметилполисилоксан (II)  $-\text{OSiH}(\text{CH}_3)\text{OSiH}(\text{CH}_3)-$ . В условиях текстильного применения I является довольно инертным продуктом, а II — достаточно активным и склонным к конденсации. Для приготовления эмульсий пользуются эмульгаторами, способными не только хорошо и стабильно диспергировать силиконовое масло, но и терять свою активность при взаимодействии с циркониевыми солями при нагревании до  $150^\circ$ . При приготовлении эмульсий из II рекомендуется с помощью HCl (к-ты) доводить pH до  $3,8\text{--}4,2$  с целью стабилизации эмульсии и предотвращения конденсации продукта, сопровождающейся выделением  $\text{H}_2$ . Оксикарболовые к-ты для целей стабилизации непригодны, поскольку они не только не задерживают, но даже ускоряют конденсацию. В работе подробно исследованы вопросы приготовления и стойкости эмульсий, вопросы выбираемости силиконов на эмульсий текстильными волокнами, состояние силиконов на волокне и влияние различных применяемых эмульгаторов на достигаемый эффект гидрофобности.

О. Голосенко

5П579. Обработка хлопчатобумажных тканей коллоидными дисперсиями метилолмеламиновых смол в муравьиной кислоте. Предварительные экономические расчеты. McMillan O. J., Jr. Decossas K. M., Berard W. N., Reeves W. A., Pollard E. F., Patton E. L. Formic acid colloid of methylolmelamine resin treatment of cotton. (Preliminary cost study). «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 6, 31—32 (англ.).— Сделаны расчеты стоимости обработки хлопчатобумажной ткани шириной 127 см (весом 160 g/m<sup>2</sup> м.) колл. дисперсиями метилолмеламиновых смол на агрегате при работе его в одну, две и три смены при 250 рабочих днях в году и при работе в три смены при 350 днях в году. Технологич. процесс: пропитка дисперсией состава (в %): триметилолмеламин 17, HCOOH 20, воды 63, отжим 80%; сушка 4 мин. при  $80^\circ$ ;



термич. зрелости 4 мин. при 140°; промывка горячей и холодной водой; сушка на сушильно-ширильной раме. Стоимость хим. материалов составляет 53% всей суммы затрат (на технологич. процесс) — при миним. и 67% — при максим. производительности. При годовой производительности в одну смену 13 млн. м капитальные затраты составляют 1373 070 долларов, а общий стоимость обработки (при 12% амортизации от веса ткани) — 7,4 цента на 1 м. При трехсменной работе стоимость соответственно снижается до 6 центов на 1 м ткани. Обработка применяется для придания хлопчатобумажным тканям стоимости к микроорганизмам и действию света и погоды.

Л. Бельский

5П580. Новые виды отделки текстильных материалов. Whewell C. S. New finishes in textiles. «Text. Recorder», 1960, 77, № 927, 60—61. «Text. Manufacturers», 1960, 86, № 1025, 205—207 (англ.).—Обзор (хлопчатобумажные, вискозные и шерстяные ткани, не требующие глажения, огнестойкая и противопожарная отделка).

О. Славина

5П581. Обработка тканей полиуретановыми смолами. Konishi Yukio, «Сэнсёку когё, Dyeing Ind.», 1960, 8, № 2, 65—69 (японск.).

5П582. Сопоставление натуральных и синтетических латексов с поливинилхлоридом в качестве материалов для покрытия изнанки ковров. Schidrowitz P. F. Natural/synthetic latex versus P.V.C. carpet backing. «Man—Made Text.», 1960, 37, № 443, 52—53 (англ.).—Пластифицированная хлорвиниловая смола (I) как материал для покрытия изнанки ковров имеет следующие недостатки: 1) она требует тепловой обработки при ~175°, что опасно для ковра и неудобно в технологии, отношении; в то же время натуральные и синтетич. латексы позволяют обходиться 3-й тепловой обработкой в 90—105°; 2) I не эластична, в результате чего скатанный ковер со временем недостаточно хорошо расправляется; 3) пластификаторы из I способны мигрировать в лаковое покрытие пола, а немигрирующие пластификаторы дороги; 4) изнанка ковра, покрытая I, скользит по полированному полу; 5) для защиты I от повреждений под влиянием тепла и света нужны дорогостоящие антиоксиданты. Натуральные и синтетич. латексы, хотя и нуждаются в вулканизации, но не требуют применения столь высоких т-р, лучше удерживают большое кол-во наполнителей, имеют адгезию к ткани ковра не хуже, чем I и мало скользят по полу.

В. Штупер

5П583. Защитные свойства металлизированных текстильных изделий против действия световых и тепловых лучей. Hünlich R. Schutzwirkung metallisierter Textilien gegen Licht- und Wärmestrahlen. «Prakt. Chem.», 1960, 11, № 6, 202 (нем.).—Металлизированные ткани (Т) находят применение для изготовления легких платьев, подкладок (металлизуется изнанка ткани), спецодежды для рабочих горячих цехов металлургич. предприятий, занавесей, тентов, верхнего покрытия кузова автомобилей и др. Наиболее способ металлизации высоковакуумный. Он не изменяет пористости, грифа и механич. прочности Т. Вследствие высокого коэф. отражения света этот метод усиливает эффект структуры или тиснения Т. Прочность покрытия тем выше, чем сильнее выражен гидрофобный характер волокна. Поэтому металл прочнее закрепляется на перлоне, найлоне, орлоне и других синтетич. волокнах, чем на целлюлозных волокнах. Американский непрерывный метод металлизации (способ «миллум») основан на покрытии Т дисперсией металла, порошка в синтетич. смоле. Композиция наносится намазкой или распылением. При этом способе воздухопроницаемость и мягкость Т почти не изменяются. Прочность покрытия повышают предварительная или последующая обработка Т дисперсиями смол.

О. Голосенко

5П584. Новые вспомогательные вещества в отделке хлопка и вискозного шелка. Hall A. J. New aids in cotton and rayon finishing. «Text. Recorder», 1960, 78, № 930, 79—82 (англ.).—Обзор новых исследований и патентных материалов по модифицированию целлюлозы и применению новых видов продуктов для придания тканям из хлопка и вискозного шелка свойств несминаемости, безусадочности и невоспламеняемости.

О. Голосенко

5П585. Рентгенографические исследования неволокнистых моющих веществ. Röscher M. Röntgenographische Nahaufnahmen an nichtfibrigen Waschmitteln. «Melliand Textilber.», 1960, 41, № 9, 1145—1147 (нем.).—Рентгенографический метод позволяет определять поперечные расстояния ( $d_s$ ) между мол. цепями неволокнистых моющих в-в. Эти данные вместе с рентгенографически определяемыми периодами идентичности (по длине молекул) позволяют делать выводы о м-целлярном строении моющих в-в. Установлено, что по крайней мере все безводн. полиоксисилилированные спирты и алкилфенолы характеризуются двумя преимущественными  $d_s$ -расстояниями порядка 3,9 и 4,7 Å. В случае одного низкооксисилилированного жирного спирта (находящегося в форме водн. пасты 25%-ной конц-ии) на диаграмме Дебая-Шеррера было обнаружено только одно резкое интерференционное кольцо, соответствующее  $d_s$  4,0 Å.

О. Голосенко

5П586. Ровняющие продукты для металлодержания красителей в комплексе 1:1. Nemoto Yoshio. «Нагоя-си когё канкюсё каню хококу, Res. Repts Nagoya Munic. Industr. Res. Inst.», 1959, № 23, 4—8 (японск.).

5П587. Выравнивающие продукты для металлодержания красителей в комплексе 1:2. Сообщение 1—2. Nemoto Yoshio. «Нагоя-си когё канкюсё каню хококу, Res. Repts Nagoya Munic. Industr. Res. Inst.», 1959, 7, № 12, 927—931 (японск.).

5П588. Применение трихлорбензола в качестве переносчика. Yoshizaki Tokuzo. «Сэнсёку когё, Dyeing Ind.», 1959, 7, № 12, 927—931 (японск.).

5П589. Светостойкость оптических осветляющих препаратов. Сообщение II. Grünwald Roland. Lichtechtheitsverhältnisse von optischen Aufhellern — II. «Dtsch. Textiltechn.», 1960, 10, № 5, 265—266 (нем.).—Определены и сопоставлены показатели светостойкости 29 оптически отбеливающих продуктов (выпускаемых фирмами Байер, Гейтс, Сандол, Цибя, Дюран и Гюгенен) на тканях из вискозного филаментарного шелка, вискозной штательной пряжи и дедерова. Испытание проводили на ксенотесте, пользуясь для оценки светостойкости 8-балльной шкалой. Светостойкость всех испытанных образцов оказалась в пределах 3—4. Отмечено, что на вискозном волокне последующая обработка образцов мочевиноформальдегидными смолами влечет за собой некоторое снижение показателя светостойкости. Отрицательное влияние меламиноформальдегидных смол выражено менее заметно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1960, № 22, 90951.

О. Голосенко

5П590. Новые требования к замасливающим веществам для предупреждения самовозгорания обработанных ими волокнистых материалов. Agster Andreas. Die neue Schmalzmittelverordnung zur Verhütung der Selbstentzündung geschmalzter Faserstoffe. «Text-Prax.», 1960, 15, № 5, 508—514, 8 (нем.; реангл., исп., франц.).—Согласно новым требованиям, испытание масел на самовозгораемость по-прежнему производится в аппарате Макея при 100°, но длительность испытания сокращается с 6 до 3 час. Помимо этого введен метод испытания на том же аппарате в течение 48 час. при 75°, который ближе отвечает условиям практики. Содержание сильно-ненасыщ. соединений в смазочных продуктах выявляется по разности между йодными и родановыми числами. Катали-

а в отде-  
New aids  
der», 1960,  
следовании  
анию цел-  
утков для  
ого шельм  
свосисламе-  
Голосенко  
енного  
enographi-  
schmitteln.  
7 (нем.).—  
делать по-  
ями нево-  
рентгено-  
ичности  
оды о мн-  
но, что по-  
ированные  
твумя пре-  
3,9 и 4,7 А.  
жирного  
ы 25%-ой  
по обнару-  
е кольцо.  
Голосенко  
лосодержа-  
то Yo-  
Res. Repts  
№ 23, 4—5

металло-  
Сообщение  
кнжкисл  
Indust.  
к.).  
чество пе-  
ёку коё.  
к.).  
осветляю-  
Roland  
llern — II  
(нем.).—  
оустойчив-  
вышу.  
Дюрин и  
ентарного  
пропа. Ис-  
дуюсь для  
светопро-  
в преде-  
не после-  
альдегид-  
снижение  
влияние  
менее за-  
№ 22  
Голосенко

им веще-  
сти обра-  
ter An-  
Verhü-  
aserstoffe.  
тем.; рез.  
бованиям,  
прежнему  
длитель-  
Полюмо  
апарте в  
аает усло-  
д. соеди-  
то разно-  
Катали-

тич. влияние железа на самовозгораемость (для масел с кислотным числом > 25) определяется также в аппарате Макея путем растворения в пробе масла стearата железа (на 14—15 г безводн. масла 0,1 г стearата железа). Угнетено определению величин pH и наличия антиоксидантов. Н. Прыткова

5П591. Контроль производственных процессов на мелких красильных предприятиях. Хада но Саказ. «Киндзюку хёман гидзюцу гэндзё панфурётто», 1959, № 70, 45—49 (японск.)

5П592. Микротехнический метод в текстильной лаборатории. Charlett S. M. The microtechnical method in the textile laboratory. «Canad. Text. J.», 1960, 77, № 15, 46—48 (англ.).—Обзор способов разделения находящихся в смеси волокон (при помощи флотации и реактивов) и микроскопич. способов определения вида волокна, его структуры и степени повреждения. Библ. 14 назв. О. Голосенко

5П593. О полярографическом методе определения цистина и цистеина в шерсти. Benisek Ladislav. Über die polarographische Bestimmung von Cystin und Cystein in der Wolle. «Z. analyt. Chem.», 1960, 175, № 4, 244—255 (нем.).—Детально рассмотрены полярографич. методы определения цистина и цистеина в гидролизате шерсти. Предложенные способы точны и просты по выполнению, так как не требуют иных хим. обработок образца помимо гидролиза. В работе обсуждаются также причины проявления на полярографич. кривых ступени  $\text{SO}_2$ . О. Голосенко

5П594. Микроскопические исследования набухаемости полиамидных волокон, подвергавшихся физическим и химическим воздействиям. Bobeth Wolfgang. Mikroskopische Quellungsuntersuchungen an physikalisch und chemisch beeinflussten Polyamidfaserstoffen. «Faserforsch. und Textiltechn.», 1960, 11, № 7, 305—311 (нем.; рез. русск., англ.).—Исследовано влияние на процесс набухания капроновых нитей в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (под микроскопом) условий термообработки (в воде, насыщ. паре, горячем воздухе), облучения (ИК-, УФ-, нейтронными лучами, светом ксеноновой лампы), белиления ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}_2$ ), крашения, обработки хим. в-вами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , фенол). Хотя метод микронабухания в ряде случаев позволяет отметить характерные и типичные особенности в поведении волокон, подвергнутых тем или иным процессам, он до окончания систематич. и широких исследований не может быть рекомендован для целей идентификации. О. Голосенко

5П595. Определение природы красителей, применяемых в крашении и печати текстильных изделий. Ludovici Renato. Identificazione dei coloranti usati per tingere e stampare i tessili. «Fibre e colori», 1960, 10, № 6, 313—319 (итал.).—Подробно описан ход анализа окрасок на изделиях из целлюлозных волокон. Пользуясь предложенным способом, можно определить на образцах не только обычные группы красителей, но и новые их классы, в том числе активные, металлосодержащие и пигментные красители, а также виды использованных закрепителей окрасок. О. Голосенко

5П596. Колориметрическое исследование прочности к стирке окрасок на набивных тканях (флаели и другие распротраненные ткани). Окая Йосифуми, Робата Хироэки. «Сэйти гаккайси, Sen-i gakkai-shi», «J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 4, 339—342 (японск.)

5П597. Прочность дисперсных красителей на синтетических волокнах к термической обработке. Merminod J.-P. Solidité aux traitements thermiques des colorants de dispersion appliqués sur fibres synthétiques. «Teintex», 1960, 25, № 8, 551—552, 555, 557—558, 561, 563 (франц.).—Обзор и результаты эксперим. проверки различных методов испытания, предложенных для определения стойкости окрасок на синтетич. во-

локнах и триацетате к сублимации при нагревании, запаривании и плиссировании. Библ. 19 назв. О. Г.

5П598. Изучение действия атмосферных факторов на пряжу. Сообщение 2. Изучение метода испытания окрашенной винилоновой пряжи к действию погоды. Fukagawa Masaru, Hirata Takeshi, Tokumitsu Hideo, Tokeshima Hiroharu, Ito Yoshio. «Сэйти гаккайси, Sen-i gakkai-shi», «J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan», 1960, 16, № 5, 418—421 (японск.).—Сообщение 1 см. РЖХим, 1959, № 20, 73545.

5П599. Оценка сминаемости ткани методом угла раскрытия. Belleli T. L'évaluation de la froissabilité des tissus par la méthode de l'angle rémanent. «Bull. Inst. text. France», 1960, № 87, 97—106 (франц.; рез. англ.).—Описана рекомендуемая методика испытания и применяемая для этого аппаратура. И. Козлов

5П600. Новые достижения в методах оценки сминаемости тканей, не требующих глажения. Bergaw James R. New developments in evaluating «wash-and-wear» performance. «Amer. Dyestuff Reporter», 1960, 49, № 4, 37—43 (англ.).—Количественная оценка сминаемости выводится из данных измерения ломаной линии, образующейся при проектировании на контролируемый отрезок ткани (с морщинами) линейной щели. Ломаная линия рассматривается как образованная вершинами равнобедренных треугольников высотой  $h$ , основанием  $2b$  и сторонами  $m$ . Линейная щель образуется 35 мм проектором, оптич. ось которого наклонена к плоскости контролируемого образца под углом  $9^\circ$ . Образец укреплен на рамке, перемещающейся на салазках, и рассматривается через оптич. визир; в поле визира одновременно видна контрольная прямая линия. Смятость ткани  $W_c = \Sigma mN = \Sigma (h/b)N = \Sigma h^2N/S$ , где  $N$  — число заминов (вершин треугольников),  $S$  — площадь треугольника. Индекс сминаемости  $1/W_c = \Sigma A/h^2N$ . Миним. размер испытуемого образца для получения хорошей корреляции  $15 \times 75$  см. Выполняют промеры 5—6 отдельных «зон» длиной примерно по 22,5 см, из которых выводят среднее значение индекса смятия. Измерения могут выполняться тремя способами: 1) визуально с использованием фотографий. стандартов (приведены в статье); 2) фотографич. методом с последующими промерами на фотоснимках; 3) с помощью электронного устройства. Лучшая несминаемость отмечена для тканей из 100% дакрона или 75% дакрона и 25% вискозного штапельного волокна. И. Вельский

5П601. Идентификация аминокальдегидов, применяемых при обработках по приданию несминаемости. Часть II. Marsh J. T. The crease resist process-identification of amino aldehydes. Part II. «Text. Recorder», 1960, 77, № 927, 58—59 (англ.).—Обзор хроматографич. и аналитич. методов, позволяющих определять вид смол и колич. содержание формальдегида и смол в тканях с противосминаемой отделкой. Часть I см. РЖХим, 1960, № 20, 83478. В. Шугер

5П602. О получении водорастворимых продуктов взаимодействия ароматических эфиров сульфокислот с четвертичными основаниями и тиоэфиром и их применение в текстильной промышленности. Ahmad Motahari. Über die Herstellung von wasserlöslichen Addukten aromatischer Sulfosäureester an tertiäre Basen und Thioäther und ihre textile Anwendung. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochschule Stuttgart, 1959, 82 S., ill. (нем.)

5П603. К вопросу улучшения свойств вискозных волокон в отношении их устойчивости к смятию и набуханию. Giovanoel Gaudenz Girelli di. Beitrag zur Verbesserung der Knitter- und Quellungsseigenschaften der Viskosefaser. Diss., Dokt. techn. Wiss., Techn. Hochschule Zürich. Zofingen, Ringier & Co. AG, 1959, 48 S., ill. (нем.)

**5П604.** Способ получения тканей повышенной стойкости из сырьевого натурального шелка. Reittlinger László. Eljárás hernyóselyemfonalak és szövetek előállítására, illetve kopásállóságuk fokozására. [Magyar Selyemipar Vállalat]. Венг. пат. 145582, 30.11.59.—Предложенный способ предназначен для произ-ва технич. тканей (напр., ситовых тканей и тканей для фильтрования). Необесклеенные нити или суровую неотваренную ткань обрабатывают кислым р-ром  $\text{HNO}_3$ , промывают и вновь обрабатывают р-ром солей тяжелых металлов (напр.,  $\text{Cu}$ -солей) в щел. среде; оба процесса проводят при т-ре 40–100°. Пример: 20 м шелковой ситовой ткани обрабатывают в течение 10 мин. при 40–45° в 50 л воды, содержащей 250 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%-ной), затем при той же т-ре медленно вводят воду. р-р 125 г  $\text{NaNO}_2$ , обрабатывают еще 25–30 мин. и промывают холодной и теплой водой до нейтр-р-ции (рН ~7–8); после этого ткань обрабатывают при 40–45° в 50 л воды, содержащей 125 г  $\text{CuSO}_4$  и 350–400 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В заключение ткань промывают до рН 7–8, сушат и отделяют. С. Розенфельд

**5П605.** Улучшение процесса белиenia. Perfectionnement aux opérations de blanchiment. [Michel—Louis—Julien Bernard]. Франц. пат. 1215891, 21.04.60.—Для повышения качества отбели текстильных и других материалов хлоритом  $\text{Na}$  или иными отбеливающими агентами предложено введение в отбеливающий р-р органич. фосфатов (I), получаемых конденсацией ортофосфорной к-ты с N-содержащими в-вами (аминами, амидами, гетероциклич. соединениями N), или в-в, образующих I в результате окисления. При проведении процесса белиenia в паровой фазе I вводят в паровую фазу. Из I особенно отмечаются фосфаты триэтиламина, ксилитина, пиридина и изопропиламина. Для получения I в сосуд, содержащий 1 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , вводят медленно при помешивании и охлаждении 3 моля амина или пиридина. При этом I выпадает в виде кристаллич. осадка. В примерах показано, что введение 1–3 г/л фосфата пиридина в ванну, содержащую 1 г/л  $\text{NaClO}_2$  и подкисленную  $\text{HCOOH}$  до рН 3,4 (т-ра ~80°), позволяет снизить разложение  $\text{NaClO}_2$  и одновременно повысить достигаемую белиану хлопчатобумажной ткани. О. Голосенко

**5П606.** Оптические отбеливающие композиции. Pressner Samuel. Brightening compositions. Пат. США 2915472, 1.12.59.—Патентуются композиции алкиламинокумариновых соединений в качестве эффективных оптич. белиителей (I), прочно удерживаемых белковыми и полиамидными волокнами. В качестве I лучше использовать нерастворимые в воде низшие диалкиламинопроизводные кумарина, в которых диалкиламиногруппа присоединена к бензольному ядру. Желательно, чтобы I содержало также низшую алкильную группу в ядре или еще лучше в лактонном кольце, напр. в положении 4. Особенно пригодны: 7-диметиламинокумарин, его аналоги и изомеры. I нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в паровом скипидаре (II), образуя даже 37%-ные р-ры. Эти органич. р-ры I легко эмульгируются в воде при помощи подходящих эмульгаторов (Э). Из такой водн. дисперсии I хорошо и равномерно выбирается волокном. Композиции в виде конц. эмульсий р-ра I во II предназначаются для последующего разбавления в процессе их применения. Вводя в них избыток эмульгатора, можно получать почти твердые продукты, предназначенные в качестве моющих и отбеливающих препаратов. Из эмульгаторов для этих целей особенно пригодны алкилфеноксиполиоксипропанолы (III) вида  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , где R—алкильная группа (преимущественно разветвленная), напр. пропил, додецил и т. п., а n в пределах от 6–8 до 30–40 и более в зависимости от природы R. Так же пригодны щел. или аммониевые соли сульфозифира III, напр.  $\text{Na}$ -соль изобутилфеноксицептаоксипропанолсульфата. Эти

в-ва не только прекрасно эмульгируют в воде р-ры I во II, но и вызывают солилизацию I. В. Шугер

**5П607.** Способ обработки термопластичных синтетических волокон. Procédé de traitement des fils synthétiques thermoplastiques et fils obtenus par ce procédé. [Tissages de Soieries Réunis]. Франц. пат. 1213777, 4.04.60.—С целью сообщения нитям из полиамидных, полиэфирных, акриловых и винилхлоридных волокон повышенной эластичности, характерной извитости и мягкости, их подвергают процессу термофиксации (сухим теплом, насыщ. паром, в расплавленном металле и т. п.) после пропитки в-вами, вызывающими набухание волокна. Процесс пропитки и термофиксации ведут без натяжения нитей. Применяемые для пропитки в-ва не должны улетучиваться в процессе термофиксации и вызывать повреждение волокон. После этого нити промывают и используют в ткацком или тракторном произ-ве. Найлонные нити в свободном состоянии пропитывают 20 мин. в водн. р-ре 5%  $\text{ZnCl}_2$  и 5% бензилового спирта. рН р-ра поддерживают на уровне, препятствующем гидролизу хлористого цинка. После отжима (до 40–50%) нити сушат без натяжения при 100° и прогревают 30 сек. при 200°. Затем их промывают в р-ре 2 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и в воде. В результате нити усаживаются на 14–15% и становятся извитыми и эластичными. О. Голосенко

**5П608.** Метод печати и крашения полиамидных волокон, получаемых из  $\omega$ -аминоундекановой кислоты. Jirou Marsel. Procédé de teinture et d'impression de fibres à base de polyamides dérivées de l'acide  $\omega$ -amino-undécanoïque. [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1214918, 12.04.60.—Для крашения волокон рилсан, получаемого из  $\omega$ -аминоундекановой к-ты, предложены красители общей ф-лы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}$ , где R—арил-1 метил-3 пиразоло-5. В последнее место метильной группы может занимать карбамидная группа, а ароматич. ядро может быть замещено галойдом, алкилом или алкоксигруппой. R может быть также нафтосульфокислотой или ациламиноафросульфокислотой. Оба бензольных ядра красителя могут быть замещены любыми несольбулизующими группами, напр. атомами водорода, алкилами, алкоксигруппами и др. Эти красители позволяют получать на рилсане насыщ. окраски без необходимости применения переносчиков или т-ры >100°. Пример. 22,5 ч. аминазолаула замещают с 210 ч. воды и 46 ч. соляной к-ты (30%). Добавлением льда понижают т-ру до 7°, в течение 5 мин. вводят р-р 6,9 ч. нитрита в 7 ч. воды и вымешивают 4 часа при т-ре <10°. Избыток  $\text{HNO}_3$  разрушают сульфаминовой к-той и полученное диазосоединение вводят в течение 30 мин. в р-р 32 ч. (хлор-2', сульфо-5') фенил-1 метил-3 пиразолона-5 и 47 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 350 ч. воды. Вымешивают 1 час, разводят до объема в 2700 ч. и нагревают при 95° до полного растворения красителя. Краситель высаливают 60 ч.  $\text{NaCl}$ , охлаждают до 45°, фильтруют и сушат. 100 г рилсана погружают при 40° в ванну, содержащую 0,5% полученного красителя и 1%  $\text{HCOOH}$  (от веса волокна) в 3 л воды. В течение 30 мин. ванну нагревают до 100° и красят при этой т-ре 1 час. При этом волокно равномерно окрашивается в насыщ. желто-оранжевый цвет. О. Голосенко

**5П609.** Способ получения загустки для кубовых красителей. Procédé d'obtention d'un épaississant pour colorants de cuve. [Alginate Maton (Soc. An.)]. Франц. пат. 1216510, 26.04.60.—Применение альгинатных загусток для приготовления кубовых печатных красок затрудняется тем, что под влиянием больших конц-ий  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (100–250 г/кг) загустка коагулирует. Это затруднение полностью устраняется, если загустку готовят следующим методом. 150 г поташа растворяют без нагревания в 800 мл воды. В этом р-ре диспергируют 60 г альгината в порошке и нагревают при непрерывном перемешивании до 80–90°. В результате получают



вноле гомог. загустку, пригодную для кубовой печати. Часть альгината при этом методе может быть заменена карагеном или смесью карагеном и бреш-гома. О. Голосенко

**5П610.** Способ получения эмульсионных загусток для текстильной печати. Balla Miklós, Palotai György, Szabó Nándor. Eljárás textilipari olajemulziós sűrítő előállítására. [Kispesti Textilgyár]. Венг. пат. 146100, 15.01.60.—Для изготовления эмульсионной загустки применяют загустку из муки плодов розового дерева и газойль; в качестве эмульгатора используют полиглицерольевые эфиры жирных к-т. Рецепт эмульсии: 165,5 г 1—3%-ной загустки из плодов розового дерева, 7 г полиглицерольевого эфира жирных к-т и 827,5 г газойля. Полученная эмульсионная загустка может быть применена при печати пигментными, холдными и окислительными красителями.

С. Розенфельд

**5П611.** Способ получения устойчивых складок на целлюлозных текстильных изделиях и повышения устойчивости изделий к загрязнению и истиранию. Reinhardt Robert M., Mazzeno Laurence W., Jr., Reid John D. Process for the production of cellulosic textiles with permanent creases and improved soil and abrasion resistance. [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США, 2917412, 15.12.59.—Способ состоит в пропитке изделий из целлюлозных волокон водн. эмульсией, содержащей 1—15% диметилциклоэтиленмочевины, 0,1—5% полиэтилена, 0,1—5% катализатора со скрытой кислотностью  $[Zn(NO_3)_2]$ , солянокислая соль алканол-амин (напр. 2-амино-2-метил-1-пропанола) и др.] и необходимого кол-во эмульгатора. После пропитки и отжима (до сухого привеса в 3—15%) изделия сушат при 60° (лучше 45°) и прогревают в течение 1/2—20 мин. при 120—220°. Иногда две последние операции совмещают (напр., при ручном заглаживании складок на брюках утюгом, нагретым до 200°). В. Штуцер

**5П612.** Предельные бис-сульфиновые кислоты. Shaw John T., Hosler John F., Beach Michael T. Alkane bis-sulfonic acids. [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2917540, 15.12.59.—Предельные бис-сульфиновые к-ты (I) вида  $HSO_2R-SO_2H$ , где R—алифатич. углеводородный радикал с 4—18 атомами С или циклоалифатич. углеводородный радикал с 5—6 атомами С ( $SO_2H$ —группы, должны быть отделены прямой цепью не менее чем из 4 атомов С), рекомендуются в качестве полупродуктов, используемых для придания тканям свойства несминаемости. Для их получения исходят из Na-солей соответствующих дисульфокислот (или солей алкилизомочевины), которые хлорированием переводят в сульфохлориды и затем восстанавливают сульфитом натрия. Получаемые Na-соли I изолируют в виде труднорастворимых Zn- и Mg-солей и затем подкислением выделяют из них I. Взаимодействием I с  $CH_2O$  получают метилольные производные (II)  $HOCH_2SO_2R-SO_2CH_2OH$ , которые и служат для пропитки тканей с целью придания им несминаемости. Примеры. 1) К 65,5 ч. безводн.  $Na_2SO_3$ , растворенного в 310 ч. воды, прибавляют 128 ч.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Смесью с выделенным осадком нагревают до 40° и вводят 51 ч. 1,4-бутан-бис-сульфохлорида. Чтобы среда сохранялась щелочной (по бромистому желтому), постепенно при 40—50° вводят ~23 ч.  $MgO$ . По окончании р-ции смесь охлаждают до комнатной т-ры и отфильтровывают  $Mg$ -соль I. 93 ч. этой соли перекристаллизуют из смеси 100 ч. воды и 140 ч. эфира охлаждением до 5° и добавлением 50 ч. 5 M  $H_2SO_4$ . Продукт собирается между двумя жидкими фазами. 2) 6,88 ч. 37%-ного формальдегида постепенно добавляют к 5,7 ч. 1,4-бутан-бис-сульфиновой к-ты, не давая т-ре подниматься выше 50°, после чего охлаждают до

комнатной т-ры и фильтруют. 3) 5,4 ч. полученного II и 1,6 ч. хлористого магния растворяют в 93 ч. воды; этим р-ром плюсюют ткань, отжимают до 100% привеса, сушат 3 мин. при 104° и прогревают 1 1/2 мин. при 175°. Обработанная ткань значительно меньше мнется, чем исходная.

В. Штуцер

**5П613.** Новый способ гидрофобирования. Nouvelle méthode d'hydrofugation. [Union Chimique Belge Soc. An.]. Бельг. пат. 551234, 18.12.59.—Для гидрофобирования пористых и волокнистых материалов предложено применение водн. эмульсий силиконов совместно с органич. соединениями титана, играющими роль катализаторов. Эмульсии готовят из смол общего вида  $R_xH_ySiO_2 \cdot (x+y)/2$ , или  $R_zSiO_2 \cdot (z/2)$  (где  $x+y=1,2-2,1$ ;  $y/x=0,1-5$ ;  $z=1,2-2,1$  и R—метил, этил, фенил, винил или смесь этих радикалов). Вводимый катализатор понижает т-ру полимеризации. Его получают взаимодействием четыреххлористого титана с многоатомным спиртом (напр., бутандиолом—1,3, диметиленгликолем, пропандиолом, глицерином) и полученный продукт затем обрабатывают алканолмином или амином. Рабочий р-р должен содержать (по весу), от 0,5 до 6% силикона и от 0,01 до 0,5% Ti. Катализатор может быть нанесен на материал до или после пропитки силиконом, но обычно его вводят непосредственно в состав эмульсии. Приготовление р-ра А: смесь 190 г четыреххлористого титана и 270 г бутандиола—1,3 нагревают при 115° до получения водорастворимого продукта с содержанием 13% Ti; 177 г полученного продукта смешивают с 224 г триэтанолamina и нагревают до 170°. Этот продукт, содержащий ~6% Ti, разбавляют водой до содержания 7,7 г/л Ti. Состав эмульсии В: силиконового масла  $[CH_3/H=1,2; (CH_3+H)/Si=2]$  с вязкостью 25 спуаз при 20° 23 ч., метилсиликонового смолы  $[CH_3/Si=1,5]$  1:1 с толуолом 14 ч., эмульгатора (плюрамин S-100) 1,5 ч. и воды 61,5 ч. Рабочая эмульсия: р-ра А 13,0 ч., р-ра В 6,6 ч., воды 80,4 ч. Отбеленный хлопок тщательно пропитывают эмульсией в течение 20 мин., отжимают, сушат на воздухе, прогревают 3,5 мин. при 160°, обрабатывают в р-ре 5 г/л марсельского мыла и 2 г/л соды, кальцинированной при 90—95° промывают 30 мин. в проточной воде и сушат. В результате обработки ткань приобретает устойчивую к стирке гидрофобность.

В. Алипов

**5П614.** Композиции для придания гидрофобности пористым и волокнистым материалам. Compositions pour rendre hydrophobes des matières poreuses ou fibreuses [Union Chimique Belge Soc. An.]. Бельг. пат. 550709, 18.12.59.—Для придания гидрофобности волокнистым материалам предложена обработка их композицией, состоящей из силиконовых смол, в которых атомы кремния непосредственно связаны с атомами водорода и амилловыми группами, и органич. соединений титана (в качестве катализатора). Для обработки пригодны смолы вида  $(C_6H_{11})_xH_ySiO_2 \cdot (x+y)/2$  [где  $y/x=0,1-5$  и  $(x+y)=1,2-1,9$ ], а также вида  $(C_6H_{11})_xH_yR_zSiO_2 \cdot (x+y+z)/2$  [где  $(y+z)/x=0,9-1,5$ ;  $y/(x+z)=0,1-5$  и  $(x+y+z)=1,2-1,9$ ; R—метил, этил, фенил или метил-фенил]. Применение катализатора—органич. соединений титана, получаемого взаимодействием четыреххлористого титана с полнальголем (бутандиолом, пропандиолом или глицерином) и последующей нейтр-цией его алканолмином (моно-, ди- или триэтанолмином), позволяет сократить длительность полимеризации смол до нескольких минут и снизить т-ру обработки с 250° до 150° (при соответствующем подборе катализатора можно обойтись даже без термообработки). Для пропитки можно применить любой из указанных типов смол, при надобности с добавкой других силиконовых смол или масел. Применяемые для обработки р-ры силиконов в органич. р-рители или их водн. эмульсии содержат 0,50—6% силиконов (по весу) и 0,01—0,5% Ti. Приведены примеры

обработки и результаты испытаний образцов тканей, пропитанных различными смесями силиконов. В. А.

5П615. Способ приготовления продуктов для придания тканям эффекта гидрофобности, устойчивого к стирке в щелочной среде. Procédé de préparation de produits d'hydrofugeage de tissus résistant aux lavages alcalins et compositions obtenues. [Guy-Maurice Landouar]. Франц. пат. 1212067, 22.03.60.—Патентуется метод приготовления композиций на основе органосилоксанов, содержащих повышенные кол-ва жидкого метилполисилоксана (I). Они предназначаются для обработки природных, искусств. или синтетич. волокон с целью придания им устойчивой к щел. стиркам гидрофобности. Состав композиции характеризуется содержанием 10—40% жидкого метилгидрополисилоксана (II), 32—65% I и 10—58% метилполисилоксановой смолы (ПС). Легкая полимеризуемость предложенной композиции, несмотря на повышенное содержание в ней I (по сравнению с общеизвестными композициями), достигается тем, что I вводят во II в кол-ве 25% (от общего сухого веса органосилоксанов в композиции), а остальное кол-во I смешивают с р-ром ПС в органич. р-рителе (напр., в метилхлориде). Оба эти полупродукта (из которых в одном преимущественно содержится II, а в другом I), раздельно приготовленные в форме р-ров или водн. эмульсий, тщательно смешивают между собой и используют для целей пропитки текстильных изделий. Пропиточный р-р должен содержать также один из катализаторов обычного вида. Пропитанные и высушенные ткани прогревают от 5 сек. до 1 часа при т-рах в пределах 250—40°. Пример. Р-р 3 ч. II в 2 ч. метилхлориде отбеливают в таком кол-ве, чтобы содержание в нем сухого органосилоксана составляло от 10 до 40% от общего содержания сухих в-в в приготовляемой композиции. Независимо растворяют 32—65% I (считая на сухой вес) в р-ре 10—58% ПС в метилхлориде. Затем оба полученных р-ра смешивают между собой. Разведение до рабочей конц-ии возможно при помощи органич. р-рителя или водю с применением соответствующего эмульгатора. О. Голосенко

5П616. Фтористые соединения, их приготовление и применение для придания маслоотталкивающих свойств текстильным материалам. Green Larry Q. Fluorine compounds, process of preparing said compounds, and process of rendering textile oil repellent. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2917409, 15.12.59.—Для придания текстильным материалам маслоотталкивающих свойств (устойчивых к повторным стиркам) предложена обработка их фтористыми соединениями (I) (общей ф-лы  $X(CF_2)_nCH_2OC(O)NHRNHC(O)NHSO_3^- Y^+$ , где X—атом водорода или галоида; R—двухвалентный органич. радикал, устойчивый к диизоцианатам;  $Y^+$ —положительный ион металла или третич. алифатич. амина; n—от 4 до 12). I получают взаимодействием 1 моля диизоцианата с 1 молем фторсодержащего спирта. Р-цию ведут в водорастворимом органич. р-рителе (диметилформамид, диоксан и др.) в присутствии пиридина, как катализатора. Она при комнатной т-ре заканчивается в несколько минут. К р-ру полученного моноаддукта добавляют сульфаминовокислую соль третичного амина, растворенную в том же р-рителе. Порядок проведения р-ции можно изменять. Полученный р-р I разбавляют водой и непосредственно используют для обработки тканей (Т). Обработка заключается в плюсовании Т р-ром (сухой привес 1—5%), сушке ее на воздухе и в прогреве в течение 3 мин. при 100—170°. В результате обработки Т приобретает маслоотталкивающие свойства. При надобности можно, действуя на р-р I солями металла (напр., NaCl), произвести замену иона третичного амина на ион щел. металла. Щелочная соль I выделяется в осадок и отфильтровывается; после этого ее растворяют в воде с добавкой тетрагидрофурана. Преимущество предложенного способа состоит в том, что он не требует применения эмульгаторов для гидрофобизирующего в-ва, которые обычно снижают величину достигаемого эффекта. В. Штутнер

5П617. Способ приготовления эмульсий. Procédé pour la préparation d'émulsions. [Hubert Grunow]. Франц. пат. 1202251, 8.01.60.—Для приготовления стойких эмульсий, пригодных для смягчения, замасливания и аппретирования в текстильном произ-ве, предлагается смешение растительных или минер. масел, парафина, восков и других гидрофобных материалов с эмульгаторами, представляющими собой сложные моноксифиды жирных или ароматич. дикарбоновых к-т и в-в, содержащих способную к этерификации алкольную или фенольную группу и  $\geq 10$  углеродных атомов в мол. цепи. Приведены примеры приготовления отдельных видов эмульсий для текстильной промышленности. В. Алипов

5П618. Способ повышения электризуемости (притрени) текстильных изделий из поливинилхлорида, основанный на применении химического раствора. Procédé pour l'amélioration des propriétés tribo-électriques de textile à base de chlorure de polyvinyle par l'application sur ledit textile d'une solution chimique. [Aron Medovnik, dit André]. Франц. пат. 1215108, 14.04.60.—Ткани (Т) из поливинилхлоридных волокон находят применение для изготовления медицинского белья. Для усиления электризуемости таких Т необходимо тщательно удалить антистатик. прецараты, нанесенные в процессе их изготовления. С этой целью предложена обработка Т 0,1% р-ром селаноля 251 (аиноактивного продукта сульфирования оксантилированного алкилфенола) или солизоля F (неионогенного продукта оксантилирования алкилфенола). Обработку производят 15—20 мин. при 40°, после чего Т основательно промывают водой. О. Голосенко

5П619. Метод стабилизации поливинилпирролидона. Lefferdink Theodore B. Traylor Teddy G. Method for stabilizing polyvinylpyrrolidone and compositions thereby obtained. [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2882253, 14.04.59.—Для стабилизации поливинилпирролидона (I), его р-ров, композиций и содержащих I текстильных изделий к действию тепла в света предложено применение формальдегидсульфокислата  $Zn [Zn(SO_3CH_2OH)_2]$  в кол-ве 0,1—5% от веса I. Водн. р-ры стабилизированного по этому способу I применяют для улучшения окрашиваемости гидрофобных синтетич. волокон (в особенности полиакрилонитрильных, содержащих  $\geq 85\%$  акрилонитрила). В присутствии 10% стабилизатора такие волокна уже не желтеют под влиянием света и повышенной т-ры. Пример. 10% водн. р-р I, содержащий различные стабилизаторы, кипятили в течение 24 и 48 час., после чего измеряли прозрачность р-ра по величине пропускания света с длиной волны 430 м. Процент пропускания света для нестабилизированного р-ра после 0, 24 и 48 час. нагревания выразился соответственно в 96, 83 и 35%. Для р-ра, содержащего 0,5% (к весу полимера) формальдегидсульфокислата Zn, прозрачность выразилась соответственно в 95, 95 и 89%. Для р-ров стабилизированных гидросульфитом Na, были получены промежуточные значения. Бисульфит Na оказался почти совершенно неактивным. А. Петраши

См. также разделы: «Промышленный синтез красителей», «Искусственные и синтетич. волокна» и «Рефераты: Очистка сточных вод после промывки шерсти 5И367. Содержание аминокислот у гусениц шелкопряда 5С778, 5С780. Дегидратация в-ва шелка 5С781. Определение серина 5Д73. Промывка шерсти 5Н374. Загрязнение и чистка текстильных материалов 5Н375. Влияние синтетич. моющих в-в на свойства хлопчатобумажных тканей 5Н376. Влияние многократных стирок на свойства волокнистых материалов 3Н377. При-

способ  
краси  
синте  
Усиле  
рида

5П61  
Ma l  
Manu  
(англ  
на ор  
необх  
науч  
ной п  
Наме  
шенст  
блем  
шевло  
подго  
вание  
от со  
ности  
изуче  
от ме  
скани  
созда  
проду  
смотр  
ханич  
в кол  
целл  
матер  
товой  
троля

5П6  
пости  
rin.  
kroz  
103—  
смотр  
сстави  
честв  
жеве  
дани  
до 19  
венно  
произ  
что к  
ся, и  
скога  
5П6  
нений  
сим.  
53—5  
ки вы  
усили  
изуче  
собо  
ния  
таны  
связа  
ров, и  
всем  
дов к  
5П6  
ста к  
«Науч  
сб. 16

способе со-  
емультато-  
бычно сн-  
В. Шугер  
й. Процед  
Grunow]  
ения стой-  
замаслива-  
из, пред-  
ер. масел,  
материалов  
сложные  
овых к-т и  
и алкоголь-  
одных ато-  
говления  
й промыш-  
В. Алипов  
ности (при  
илхлорида,  
раствора,  
ribo-electri-  
uvinyl par  
chimique  
г. 1215108,  
их волокон  
дидричного  
х Т необ-  
параты, на-  
гой целью  
аналога 251  
оксизидил-  
еиногенно-  
ла). Обра-  
де чего Т  
Голосенно  
прроаде-  
го Teddy  
e and com-  
ical Co.]  
ции поли-  
ций и со-  
ую тепла и  
гидсульфе-  
% от веку  
способу  
сти гидро-  
лиакриле-  
онитриле-  
тока уже  
ной т-ры.  
различные  
тас., после  
не пропу-  
ент пропу-  
а после 0,  
ственно в  
(к весу  
прозрач-  
89%). Ди-  
На, был  
ыт На  
Петраши

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор О. В. Матвеева

5П620. Исследование кожи в 1960 г. Battles Malcolm. Leather research in the 1960's. «Leather Manufact.», 1960, 77, № 5, 32, 34, 36—38, 41—43, 65 (англ.).—Указано на необходимость выделения средств на организацию научных лабораторий, привлечения необходимых кадров и разработки широкой программы научно-исследовательских работ для подъема кожевенной пром-сти, отстающей от других отраслей пром-сти. Намечены в общих чертах линии возможного усовершенствования кожевенного произ-ва. Серьезной проблемой является улучшение качества сырья и его удешевление, стандартизация кожевенного сырья и его подготовка для обработки на кожезаводах. Использование отходов произ-ва и их уменьшение представляют собой важный резерв в повышении рентабельности кожевенных предприятий. Необходимо усилить изучение свойств кожи и их изменения в зависимости от методов обработки. С этим связаны также и изыскания новых путей обработки кожевенного сырья и создание новых типов кожи, возможно, совсем новых продуктов на базе кожевенного сырья. Следует пересмотреть целесообразность всех хим. процессов и механич. операций при переработке кожевенного сырья в кожу и попытаться их усовершенствовать, преследуя цель сокращения длительности обработок, экономии материалов, рабочего труда и улучшения качества готовой продукции. Необходимо улучшить методы контроля произ-ва и усовершенствовать оборудование.

3. Лебедева  
5П621. Развитие кожевенно-обувной промышленности Югославии за последние 15 лет. Ban Davorin. Razvojni put naše kožarsko-obućarske industrije kroz proteklih 15 godina. «Koža i obuća», 1960, 9, № 4, 103—106 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.).—Рассмотрено развитие кожевенно-обувной пром-сти Югославии за последние 15 лет с указанием колич. и качеств. изменений как в произ-ве, так и в экспорте кожевенных и обувных товаров. Приведены цифровые данные о поголовье скота по видам и по годам с 1945 до 1960 г., об экспорте, импорте и потреблении кожевенного сырья кожевенными предприятиями, о кол-ве произведенной обуви и т. п. В заключение указано, что кожевенно-обувная пром-сть неуклонно развивается, но недостаточно обеспечена фондом поголовья скота.

3. Лебедева  
5П622. Исследования высокомолекулярных соединений. Villa L. La recherche macromoléculaire. «Docum. et inform. Centre techn. cuir brut», 1959, № 3, 53—56 (франц.).—В связи с развитием химии и физики высокомолекулярных соединений принято решение усилить научно-исследовательскую работу в области изучения структуры кожевенного сырья и новых способов его обработки высокомолекулярными соединениями. Организованы новые лаборатории и разработаны программы научных работ. Особое внимание посвящено проблеме взаимодействия белков и эластомеров, получению новых свойств кожи и получению совсем новых материалов из кожевенного сырья и отходов кожевенной промышленности.

3. Лебедева  
5П623. Новые данные о строении коллагена. Шестакова И. С., Чернов Н. В., Головтева А. А., «Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти», 1960, сб. 16, 3—47.—Обзор. Библ. 88 назв. Д. Г.

5П624. Проведение различной поперечной исчерченности коллагена. Kühn K. Über den Ursprung des Querstreifungsmusters bei Kollagen. «Leder», 1960, 11, № 5, 110—117 (нем.).—После обработки фосфоривольфрамовой к-той (I) или р-рами дубящих хромовых солей коллагеновые волокна при электронномикроскопии исследовании обнаруживают высоко развитую поперечную исчерченность. На некоторых снимках повторяются типичные периоды 600—700 Å, подразделенные в среднем на 10—13 поперечных полос, из которых наиболее узкие имеют ширину не больше 15—20 Å, что соответствует порядку величин некоторых аминокислот. Это указывает на возможность установления связи между порядком расположения аминокислот вдоль пептидных цепей и поперечной исчерченностью коллагеновых фибрилл, обнаруживаемой в электронном микроскопе. Установлено, что роль I в образовании развитой поперечной исчерченности состоит во взаимодействии с сильно основными группами аргинина; один нон I связывается стехиометрически с тремя аминокислотными остатками. Аминогруппы лизина и оксизидина способны лишь слабо связываться с I. Приведена схема, объясняющая механизм образования поперечной исчерченности при обработке I, фиксирующей структуру фибриллы. Исследование р-ции анионных и катионных хромовых комплексов с препаратами коллагена с блокированными кислотными или основными группами боковых цепей показало, что поперечная исчерченность является на боковых цепях аспарагиновой и глутаминовой к-т, карбоксильные группы которых координационно связаны в хромовом комплексе. Эта координационная поперечная связь значительно прочнее солевой, образующейся при обработке коллагена I, что подтверждается результатами определения т-ры сваривания: для необработанных фибрилл она равна 68°, для обработанных I 76°, а для обработанных хромовой солью 90—100°. Установлена прямая связь между повышением т-ры сваривания и четкостью высокоразвитой поперечной полосатости. Причины поперечной исчерченности заложены в самой фибрилле коллагена, а не в «проявителях», которые только фиксируют исчерченность. М. Л.

5П625. Макромолекула тропоколлагена и свойства ее упорядоченной агрегативной формы. Schmitt F. O., Hodge A. J. Das Tropokollagen-Makromolekül und die Eigenschaften seiner geordneten Aggregationsformen. «Leder», 1960, 11, № 4, 74—91. Diskuss. 91—92 (нем.). The tropocollagen macromolecule and its properties of ordered interaction. «J. Soc. Leather Trades Chemists», 1960, 44, № 5, 217—247 (англ.).—Растворимый коллаген в форме отдельных мономерных макромолекулярных единиц назван тропоколлагеном (ТК). Исследование ТК имеет большое значение для прикладной химии. Макромолекулу ТК можно рассматривать как «асимметрич.» или «структурно-поляризованную» единицу, в которой оба конца по длине макромолекулы различаются между собой. Эти концы обозначают через А и В. В зависимости от сочетания таких макромолекул могут образовываться различные формы коллагена. Наиболее простой «кристаллич.» формой коллагена является сегментированная форма с большими периодами (S-форма). В этом состоянии макромолекулы расположены параллельно и одинаковыми концами направлены в одну сторону. Полярные группы (кислые и основные) располагаются на определенных местах макромолекулы ТК. Наибольшее расстояние между соседними поперечными полосами составляет 15—20 Å. В определенных условиях ТК может осаждаться из р-ра в волокнистой форме — фибриллярной форме с большими периодами (F-форма). Этот тип структуры получается путем антипараллельного связывания протофибрилл. В присутствии адеозинтрифосфата (I) распределение зарядов меняется таким образом, что образуется «полимерный сегменти-



рованный» тип структуры. В этом случае все структурные элементы располагаются упорядоченно перпендикулярно к оси фибриллы. Этот тип обозначается как фибриллярный тип сегментов с большими периодами. Период повторяемости равен длине макромолекулы ТК, а поляризованные поперечно-полосатые сегменты связаны своими концами в виде АВ—АВ—АВ—. Упорядоченная форма ТК, устойчивая в физиологич. условиях, называется нативной. Эта форма может быть выделена из ТК. Ее период повторяемости  $\sim 700$  А, что составляет  $1/4$  длины макромолекулы ТК. Для образования такого типа структур соседние протофибриллы (линейные полимеры ТК) должны быть сдвинуты по отношению друг к другу на  $1/4$  своей длины. Характер рисунка поперечной исчерченности нативного коллагена совпадает с исчерченностью S-формы. Обработка звуковыми колебаниями р-ров ТК приводит к расщеплению макромолекулы ТК на более короткие части, которые сохраняют спиральную конфигурацию нативных макромолекул. Основное действие звуковой обработки на макромолекулу ТК заключается в сильном изменении концевых областей. Вследствие этого уменьшается способность к образованию нативных фибрилл путем полимеризации по типу АВ—АВ—АВ—. Звуковая обработка меняет состояние агрегатов S-формы. Вместо отдельных сегментов типа АВ с малым кол-вом димерных и тримерных форм образуется относительно большое кол-во димерных и полимерных форм, связанных по типу А—А и В—В. На основании сопоставления характера исчерченности мономерной S-формы с полимерными формами, полученными после озвучивания р-ров, высказана гипотеза о механизме связывания макромолекул ТК при образовании протофибрилл. Протеазы (трипсин и пепсин) вызывают небольшие изменения макромолекулы ТК на ее концах. Сильно меняется взаимодействие макромолекул ТК в концевых областях. Сохраняется спиральная конфигурация полипептидных цепей, образующих макромолекулу. Электрофорез и хроматография на бумаге показывают, что отщепляется кислый пептид, который содержит тирозин. Видимо, в процессе полимеризации макромолекул ТК в концевых областях большую роль играет тирозин. С. Бреслер

5П626. Сравнительный химический состав крупного и мелкого кожевенного сырья, собранного в разных районах. I. Распределение некоторых аминокислот, углеводных соединений и липидов в крупном и мелком кожевенном сырье. Joseph K. Thomas, Bose S. M., Nayudamma Y. Comparative biochemistry of hides and skins collected from different regions. I. Distribution of certain amino acids, carbohydrate constituents and lipids in hides and skins of U. P. and Hyderabad regions. «Bull. Centr. Leather Res. Inst.», 1960, 6, № 10, 465—477 (англ.).—Как крупное, так и мелкое индийское кожевенное сырье сильно различается в зависимости от районов, из которых оно получено. Кроме того, качество сырья зависит и от биологич. факторов: питания, породы, возраста и болезней животного, а также от того, боенское оно или палое. Для выяснения этих различий было собрано сырье различных районов и в нем определено содержание сахара, гексозаминов и липидов. По этим данным определяли различия между нормальным и палым сырьем и сырьем от больных животных. Определяли также характерные аминокислоты, а именно: пролин, оксипролин, глицин, тирозин и триптофан. Так как оксипролин присутствует только в коллагене, по его содержанию можно судить о кол-ве коллагена. Триптофан отсутствует в коллагене, поэтому по его содержанию можно судить о кол-ве прочих белков. Коллаген и другие белки содержат большое кол-во глицина и пролина; неколлагеновые белки содержат мало тирозина. Все эти аминокислоты определяли в гидролизате. Гидролиз производили в присутствии смолы Амберлит JR-120 (H) как катализатора. Кроме того,

определяли содержание жира и т-ру сваривания. Установлено, что образцы шкур палых и больных животных содержали меньше оксипролина, но больше тирозина, триптофана, восстанавливающихся сахаров и гексозамина, чем образцы нормального кожевенного сырья. Содержание жира в шкуре больного животного несколько меньше, чем в нормальном сырье. Связь между содержанием оксипролина и т-рой сваривания не обнаружена. С. Бреслер

5П627. Замечания по статье Тонкоса и О'Флэрти «Механизм образования солевых пятен и предложения по их устранению». Kuntzel A. Der Mechanismus der Salzstippenbildung und ein Vorschlag, sie zu kontrollieren» von J. J. Tancous und F. O'Flaherty. Bemerkungen. «Leder», 1960, 11, № 5, 135—139 (нем.).—Рассмотрены основные положения по вопросу об образовании солевых пятен, приведенные в указанной статье и в исследованиях других авторов. См. РЖХим, 1961, 4П631.

Ф. Н.  
5П628. Поверхностноактивные вещества в производстве хромовой кожи. Strudwick J. W. Surface active agents in chrome leather production. «J. Soc. Leather Trades' Chemists», 1959, 43, № 5, 146—159 (англ.).

5П629. Развитие технологии дубления подошвенных кож. Leška Arnošt. Světový vývoj technologie činění spodkových usní. «Kožařství», 1960, 10, № 5, 145—147 (чешск.).—Обзорная статья. Библ. 4 назв. Ф. Н.

5П630. Исследование процесса проникания концентрированных растворов растительных дубителей в шкуру. Heidemann E. Untersuchungen über das Eindringen konzentrierter vegetabilischer Gerbstofflösungen in Haut. «Leder», 1960, 11, № 5, 99—105 (нем.; реангл., франц., исп.).—На первой стадии дубления голая конц. р-рами растительного дубителя скорость диффузии таниндов в голю определяется не только хим. средством дубителя к белку, как при заливке голя разб. р-рами дубителя. Гораздо большее влияние оказывают сильное осмотич. обезвоживание голя при повышенной конц-ии дубильных р-ров, а также их высокая вязкость. В обоих случаях происходит торможение диффузии сока в голю. Регулированием обоих факторов — с одной стороны ускорением диффузии при понижающейся конц-ии р-ров, а с другой (при высокой конц-ии) торможением диффузии в результате высокой вязкости и осмотич. обезвоживания — можно достигнуть оптимальных условий для диффузии, создавая определенную «оптимальную конц-ию». Критич. конц-ией дубильных соков можно считать такую, при которой голю получается мертвый задул. Критич. конц-ия различна для разных дубителей, но именно при ней прекращается диффузия р-ра в голю. Это явление можно объяснить слишком сильным сужением пор непродубленного среднего слоя голя в результате его осмотич. обезвоживания. То же наблюдается при обработке р-рами сахара. Несмотря на малые частицы и относительно низкую вязкость р-ра сахара, последний также вызывает «мертвый задул» в результате аналогичного обезвоживающего эффекта. Каждый дубитель имеет при прочих равных условиях (толщина голя, т-ра) характерную для него «оптимальную конц-ию» и «критич. конц-ию». На величину этих параметров помимо средства с белком влияют прежде всего вязкость дубильных р-ров и их осмотич. давление. Тот и другой эффект зависят в свою очередь от распределения величины частиц в полидисперсном дубильном растворе.

М. Люксембург  
5П631. Применение подошвенной мембраны для ускоренного дубления подошвенной кожи. Sugano Eijiro, Nishiyama Iwao. «Нихон хакаку гидзюу кекайси». Bull. Japan. Assoc. Leather Technol., 1959, 5, № 4, 137—142 (японск.; реангл.).—Ранее был разработан ускоренный метод дубления подошвенной кожи (продолжительность дубления 13 дней), в котором применяли конц. дубильные р-ры. Часть образцов голя,

вырезанных из одного и того же тонографич. участка шкур одной партии, дубили конц. дубильным р-ром, приготовленным из заводского сока по разработанной методике. Другую часть дубили 40—50 дней обычным дубильным р-ром. Дубильные р-ры и кожи анализировали. Установлено, что кожа, выдубленная по разработанному методу, была несколько лучше кожи обычного дубления, что указывает на перспективность ускоренного метода дубления. Дубильный р-р мимозы был разделен на 2 части. В одной из них pH устанавливали переводом солей в к-ты, пользуясь катионообменной мембраной (р-р I), а в другой — прибавлением к-т (р-р II). Образцы голя дубили этими р-рами, а полученные образцы кожи подвергали анализу и физ.-мех. испытаниям. Результаты исследования показали, что в р-ре I отношение содержания к-ты к соли меньше, но отношение содержания танидов к нетанидам больше, чем в р-ре II. Кожи, выдубленные р-ром I, имеют несколько меньший коэф. продуба, чем кожи, дубленные р-ром II, но в отношении других показателей эти кожи не отличаются друг от друга. Кожа, дубленная р-ром I, имеет больший предел прочности при растяжении, меньшее удлинение при одинаковой нагрузке и несколько большую влагоемкость, чем кожа, дубленная р-ром II. Результаты исследования показали, что применение ионообменной мембраны, регулирующей значение pH в дубящем р-ре при ускоренном дублении, вполне пригодно для получения кожи хорошего качества.

М. Люксембург

**5П632. Метод дубления в органических растворителях.** Weber M., Tomíšek M., Exner R. Rozpoštědlové činění. «Kožářství», 1960, 10, № 6, 166—168 (чешск.; рез. русск., нем., англ.).—Приведены результаты дубления в органич. р-рителях в полупроизводственных условиях. Дубление проводят в герметич. барабанах. Приведена схема процесса ректификации и отделения органич. р-рителей от остальных примесей.

Ф. Н.

**5П633. Синтетические дубители и их значение в производстве кож растительного дубления в Индии.** Bosse R. Synthetic tannins and their importance for the industry of vegetable tanned leather in India. «Tanner», 1960, 14, № 10, 269—273, 276 (англ.).—Рассмотрено развитие синтетич. дубителей. Они подразделены на три основные группы: синтаны для получения белой кожи (напр. танниган супра); синтаны — заменители танидов (напр. танниган экстра); всомогательные синтаны (напр. танниган). В Индии в основном применяются всомогательные и отвечающие синтаны. При применении в смеси с растительными дубителями 10—20% синтанов-заменителей связывание дубителей голевым в-вом увеличивается. Особенно интересно то, что средние слои кожи имеют большой процент связанных танидов. Подчеркивается значение прибавления синтанов-заменителей к таким растительным дубителям, которые легко подвергаются ферментативным разрушениям, напр. к миробалану. Указано, что лаборатор. анализ танидов может эти разрушения не обнаружить, и поэтому особенно важно иметь в распоряжении надежный и безвредный материал, предохраняющий таниды от плесени. Синтан-заменитель может быть использован не только при применении миробалана, но и при дублении другими растительными дубителями, напр. мангрове.

С. Бреслер

**5П634. Влияние неомыляемых веществ в жирующих смесях на кожу.** Poté Jean. Influence des insaponifiables des huiles de nourritures sur les cuirs et peauxseries. «Rev. techn. inds cuir», 1960, 52, № 5, 91—98, 100—103 (франц.).—Минеральные масла, хорошо рафинированные, практически не окисляются воздухом. Тем не менее исследование вазелиновых масел разного происхождения позволяет обнаружить заметное различие в цвете, что имеет значение при жировании белой кожи. Проведенные исследования показали, что даже небольшая добавка правильно подобранного неомыля-

емого масла (минер.) к жирующей смеси (рыбий жир, дегра, мыло) может оказаться достаточной для предохранения кожи растительного или комбинированного дубления от жировых налетов. Изучение механизма окисления трескового жира воздухом при  $t_{\text{ре}} \sim 20^\circ$  в присутствии небольших кол-в (5—10%) разных минер. масел показало, что последние предотвращают полимеризацию. Проверено улучшение механич. свойств кожи от введения в жировальную смесь небольших кол-в неомыляемых в-в. Опоек хромового и растительного дубления жировали разными жировыми смесями по методу половинок и в готовых кожах определяли прочность на надрыв, предел прочности при растяжении, прочность держания шва и удлинение. Установлено, что механич. свойства кожи улучшаются, если в жировальную смесь введены компоненты с зарядом того же знака, который имеет жиромасляная смесь. Прибавлением определенных неомыляемых в-в в жировальную смесь можно улучшить механич. свойства кожи. Подтверждена гипотеза о том, что жиромасляная и смазывающая способности материала обратно пропорциональны его способности к связыванию с дермой кожи. Установлено, что неомыляемые в-ва, вводимые в незначительном кол-ве в состав жировальной смеси, не меняют поверхностного натяжения жирующих эмульсий и не оказывают влияния на адгезию пигментной пленки. Подчеркивается важность систематич. изучения в-в, входящих в жировальные смеси, как с точки зрения технич. прогресса произ-ва кожи, так и для повышения ее качества. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1961, 1П480.

М. Люксембург

**5П635. Импрегнирование кожи.** Leška Arnošt. Impregnace usn. «Kožářství», 1960, 10, № 6, 169—171 (чешск.).—Водостойкость кожи можно улучшить как наполнением ее капиляров нерастворимым в-вом, так и покрытием поверхности волокон слоем гидрофобного в-ва. Наполнение значительно снижает паро- и воздухопроницаемость, но при многократном изгибе подошвы это улучшение частично теряется. За последние годы большое значение придать экономичности смесей импрегнирующих в-в. Напр., для сокращения расхода дорогостоящих силиконов до 1—2% рекомендуют применять при дублении кожи мыло или прибавлять в р-р силикона более дешевый полиизобутилен. Из патентованных средств наиболее интересными следует считать стеаринохромхлориды и алкилпроизводные янтарной к-ты. Первые применяют в спирт. р-ре; прибавление воды придает импрегнату водоотталкивающие свойства. Вторые применяют в виде р-ра в бензине; слой, образовавшийся на коже, препятствует ее промоканию и особенно эффективен после сорбции определенного кол-ва воды. В условиях носки подошвы происходит изгиб ее волокон, в результате чего возникает давление, которым вода проталкивается через защитную пленку. Для эффективного импрегнирования важно наполнить большие межволоконные пространства кожи водоотталкивающим в-вом и сохранить в волокне определенную способность к набуханию, которое также препятствует прониканию воды в кожу. Равномерное импрегнирование по толщине кожи достигается применением р-ра эластомера (полибутилена, полиизобутилена или бутилкаучука) в комбинации со смолами, имеющими мол. в. < 10 000. Импрегнирование опанолом и вистанексом улучшает физ. свойства кожи, особенно на худших ее участках. Байканол U III (Байер), представляющий собой эмульсию полимера с высоким мол. весом, хорошо проникает в кожу, уменьшая ее межволоконные промежутки, улучшает физ. свойства рыхлых участков. Обобщая все предложения по импрегнированию кожи, можно сказать, что они основаны на применении 4 основных принципов: 1) обработки поверхности водоотталкивающим средством, после которой кожа остается сухой, 2) обработки поверхности волокон кожи таким образом, чтобы в капиляры кожи попадало лишь не-

большое кол-во воды, а волокна кожи не смачивались водой, 3) обработки слоя кожи, лежащего непосредственно под ее поверхностью, для получения пленки, которая препятствует проникновению воды, оставляя поверхность с обеих сторон кожи промокаемой, 4) использования способности волокон кожи к набуханию таким образом, чтобы при поглощении определенного кол-ва воды они набухали и блокировали дальнейшее ее проникновение. Каждый из этих принципов или их комбинация могут быть использованы применительно к тому или иному виду кожи и к методу ее выработки.

М. Люксембург

**5П636.** Исследование сополимера альбумина и резорцина, поддающегося лощению. Saint-Pierre Pierre. Etude d'un copolymère albumine resorcinol lissable. «Rev. techn. inds cuir», 1960, 52, № 4, 67—68, 70—72, 74, Bull. Assor. franç. chimistes inds cuir, 1960, 22, № 5, 94—116 (франц.).—Изучали сополимеры альбумина и резорцина, используемые для улучшения свойств альбумина, применяемого при отделке кожи. Основная цель работы — получение более высокого блеска по сравнению с яичным альбумином. Этого можно достигнуть получением смоляного — альбуминового комплекса, способного полимеризоваться в коже с образованием больших молекул модифицированного альбумина. Эта полимеризация требует с одной стороны выбора очень активного производного, а с другой стороны проведения конденсации до известной степени, при которой обеспечивается растворимость продукта в воде, достаточная для рационального использования. Для приготовления смолы на основе резорцина его растворяют в р-ре NaOH и конденсируют с формальдегидом в течение 2 час. при 60°. Продукт конденсации можно хранить в продолжение нескольких месяцев. Изучены оптимальные условия конденсации полученной смолы в присутствии формальдегида и р-ра альбумина. Для этой р-ции катализатора не требуется. На основе серийных опытов выяснено значение применения смеси резорциновой смолы, альбумина и формальдегида немедленно после смешения или через 24 часа. В зависимости от этого смесь должна готовиться с разным соотношением входящих в нее компонентов. Для получения высокого блеска целесообразно проводить повторное лощение кожи, нанося на нее 2 и больше слоев указанной смеси. Дальнейшие перспективы этого метода отделки связаны с модификацией полученных смол путем введения в них производных спиртов, напр. *n*-бутилового, который придает гибкость лощеной пленке и нежную ость лицевому слою, не снижая его блеска. Применение алифатического спирта приводит к образованию сополимера более твердого и сухого на ость что в некоторых случаях также представляет большой интерес. Указанный метод отделки применен в производственном масштабе; при этом получен заранее предусмотренный положительный эффект.

М. Люксембург

**5П637.** Вопросы производства «холодного» лака для покрытия кож. Palágyi B. Dévai László. A hideglakkgyártás kérdései. «Bör-és cipőtechn.», 1960, 10, № 3, 80—82 (венг.; реф. русск., нем., англ.).—Критически рассмотрены существующие способы произ-ва лаковых кож: горячий способ (на основе растительного масла), способ производства холодного лака и комбинирование этих двух способов. Изложены преимущества применения новых синтетич. полимеров, в частности полиуретановых продуктов, выпускаемых под названием «десмодур» и «десмофен» для изготовления холодных лаков. Описана технология их применения при лакировании кож из дешевого сырья. Указан ряд опытных работ по упрощению и удешевлению этого способа, напр. применение связующего при грунтовке, исключение процесса обезжиривания, применение более дешевых р-рителей, замена «десмофена» другой, взорванной лаковой основой. С. Розенфельд

**5П638.** Рецептуры пигментных покрытий для кожи. Nutt W. O. Aspects of pigment finish formulation. «J. Soc. Leather Trades Chemists», 1959, 43, № 6, 197—203 (англ.).

**5П639.** О несоответствии стандартов на кожевенное сырье и на готовые кожевенные товары. Муравьев Ф. А., Кузнецова Л. П., «Кожевенно-обув. пром-сть», 1960, № 6, 37—38.

**5П640.** К вопросу оценки кожи хром-растительного дубления на основе ее химического анализа. Kibelka V., Blazaj A. Zur Beurteilung des Semichromleders auf Grund der chemischen Analyse. «Schuh + Leder», 1960, № 1, 8—10 (нем.).—См. РЖХим, 1960, № 17, 72007.

**5П641.** Влияние методов определения на температуру сваривания импрегнированных подошвенных кож. Seligsberger L., Clayton H. The influence of test methods upon the shrinkage temperature of impregnated sole leather. «J. Amer. Leather Chemists Assoc.», 1960, 55, № 6, 320—326 (англ.).—Изучали влияние предварительной подготовки образцов и условий испытания при определении  $T_c$  импрегнированных кож на величину этого показателя. Изучены следующие варианты предварительной подготовки и условий испытания: образцы экстрагировали хлороформом и перед испытанием не замачивали в воде; экстрагирования не производили; образцы перед испытанием выдерживали в воде 16—20 час.; образцы экстрагировали и замачивали в воде. Испытаны также воздушно-сухие образцы без предварительной обработки. Определение  $T_c$  проводили в воде и в водно-глицериновом р-ре. Основной вывод состоит в том, что предварительная подготовка образцов оказывает большее влияние, чем среда, в которой производится определение. Воздушно-сухие образцы растительного дубления без предварительной подготовки не сваривались до начала кипения воды или глицеринового р-ра, образцы хром-растительного дубления не сваривались до начала кипения воды, но сваривались при 105° в глицериновом р-ре. Лучшие результаты определения получаются при испытании образцов, предварительно намокавших в воде. Намокавшие образцы растительного дубления имели более низкую  $T_c$  в глицериновом р-ре, чем в воде (независимо от того, были они экстрагированы хлороформом или нет). Наиболее низкие значения в обеих средах получались в том случае, если образцы были подвергнуты и экстрагированию и замачиванию. Кожки хромового дубления имели более высокие  $T_c$  в воде. Наиболее высокие значения  $T_c$  имели образцы, экстрагированные хлороформом, наиболее низкие — образцы, предварительно намокавшие в воде; образцы, экстрагированные и намокавшие в воде, имели промежуточные значения  $T_c$ . Сделан вывод, что импрегнированные кожи перед определением  $T_c$  следует тщательно замачивать в воде; определение необходимо проводить в водн. среде, а экстрагирование хлороформом производить в аппарате Сокслета по методу 6321 Federal Specification KK-L-311a.

И. Эттингер

**5П642.** Сравнение трех флексометров для определения поведения верхних обувных кож при многократном изгибе. (Исследования Штатера и сотрудников по физическим испытаниям кож. III). Reich G., Meissner A. Vergleich dreier Flexometer zur Ermittlung des Dauerbiegeverhaltens von Schuhoberleder. (Untersuchungen zur physik. Lederprüfung von F. Staher und Mitarbeitern. III). «Ges. Abhandl. Dtsch. Lederinst. Freiberg», 1959, № 15, 129—136 (нем.).—Приведено описание приборов, с помощью которых определяли качество кож и качество покрывных пленок и красок, наносимых на эти кожи. При сравнении работы фрейбергского прибора для испытания на многократный изгиб и флексометров Белли и Вайнхайма выяснено, что на флексометрах можно получить почти аналогичные результаты при испытании кожи, но испытание



при этом проводится более интенсивно и быстро. Разброс результатов у всех трех приборов одинаков и значителен, что следует ожидать при различной структуре кожи и разной толщине покрывной пленки. Часть II см. РЖХим, 1960, № 20, 83533. Т. Будкевич

5П643. Влияние гамма-радиации на кожу и никелевый опоек. Vely Victor G., Gallagher Nicholas D., Neher Maynard B. Effect of gamma radiation on leathers and pickled calfskin. (J. Amer. Leather Chemists Assoc.), 1960, 55, № 4, 202—217. Discuss., 217—219 (англ.).—Проведены исследования и статистич. обработка эксперим. данных о влиянии  $\gamma$ -радиации  $\text{Co}^{60}$  на кожу растительного, хромового и комбинационного дубления и на никелеванный опоек. Влияние радиации на кожу и голю определяли по т-ре сваривания, пределу прочности при растяжении и удлинению облученных и необлученных (контрольных) образцов, отобранных из симметрично расположенных участков кожи (по обеим сторонам от хребтовой линии). Установлено, что облучение образцов кожи указанных видов дубления и никелеваного голя приводит к снижению всех перечисленных выше показателей. Наибольшее разрушение и ухудшение физ. свойств всех видов кожи и голя вызывает облучение с дозиркой  $10^7$ — $10^8$  рентгенов. Облучение при дозировке  $10^6$  рентгенов вызывает заметное снижение т-ры сваривания во всех образцах. Заметного снижения предела прочности образцов при растяжении и изменения удлинения не отмечено. При радиации в  $10^7$  рентгенов наблюдается сильное снижение т-ры сваривания и предела прочности при растяжении образцов голя. Облучение никелеваного опойка в присутствии некоторых органич. в-в, обладающих дубящими свойствами (глутаровый альдегид), уменьшает разрушительное действие радиации. Кожа растительного дубления после радиации имеет большее снижение т-ры сваривания и меньшее снижение предела прочности при растяжении по сравнению с кожей хромового и комбинационного дубления, подвергнутыми такой же радиации. Отмечено практич. значение настоящего исследования: использование радиации для стерилизации сырья, а также проверка целесообразности применения кожи в качестве прокладок и других технических деталей в аппаратуре, подвергающейся радиации.

М. Люксембург

5П644. Применение триоксинафталинов в качестве окислительных красителей для меха. Брововский Д. И., Козлов В. В. «Кожевенно-обув. пром-сть», 1960, № 6, 18—20.—Изучена возможность применения некоторых триоксинафталинов для дальнейшего расширения ассортимента окислительных красителей, особенно таких, которые окрашивают мех в светопрочные тона. Применяли 1,3,7-триоксинафталин, полученный щел. плавлением технич. Г-соли (2-окси-6,8-дисульфокислоты нафталина), а также 1,3,5- и 1,3,6-триоксинафталины. По единой методике окрашивали белый стриженный кроличий мех. Образцы после уморения красили без протравливания или с предварительным протравлением солями Cr, Fe, Cu при конц-ии красителя 24 г/л. При крашении в двухкомпонентной ванне каждый из полупродуктов вводили в ванну в кол-ве 1 г/л. Мех окрашивали в нейтр. ванне, а в случае применения труднорастворимых в воде в-в добавляли 1 мл/л 25%-ного р-ра аммиака. Жидкостный коэф. ванны 1:20, уморение и протравление вели при 18—20°, крашение — при 33—37° в течение 3 час. Окрашенные образцы тщательно промывали, отжимали и обильно смачивали по мере соевым р-ром. Приведены результаты эксперим. окрашиваний, показавшие, что 1,3,7-триоксинафталин является ценным продуктом при крашении меха. Он позволяет получать светопрочные выкраски с помощью обычно применяемых окислительных красителей. Д. Горян

5П645. Увлажнительно-жировальная машина проходного типа. Шиманович М. К., Невзоров Н. В., «Кожевенно-обув. пром-сть», 1960, № 6, 36.—Приведены описание и схема машины для увлажнения и жирования кожаной ткани меховых шкурок и лострирования волосаного покрова меховой овчины. Часовая производительность машины 400—500 шкурок. Д. Г.

5П646. ГОСТ на меховую и шубную невыделанную овчину нуждается в переработке. [В порядке обсуждения]. Машков А. Н., «Кожевенно-обув. пром-сть», 1960, № 6, 4—8

5П647. Облагораживание дубильных корневых соков методом ионного обмена. Френкель П. Я., Красухин М. Н., Волков Н. В., Карпман М. И., Майорова Е. И. «Кожевенно-обув. пром-сть», 1960, № 7, 28—30.—Описан способ облагораживания и очистки растительных дубильных экстрактов путем катионирования диффузионных соков. При катионировании состав дубильных соков изменяется за счет уменьшения кол-ва недубящих компонентов (нетанинов), а также очистки соков от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . При катионировании доброкачественность дубителей повышается и одновременно благодаря удалению ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  устраняется возможность образования накипи на поверхности выпарной аппаратуры. Для удаления  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из диффузных соков испытывали различные катиониты, напр. сульфокатиониты, в том числе и наиболее дешевый и доступный сульфитоол. Результаты показали возможность достаточно полной очистки соков от указанных катионов. При работе с катионитами в водородной и аммонийной формах таннидность и доброкачественность дубильных р-ров значительно повышалась. При работе с высокоемкостным катионитом КУ-2 можно пользоваться малогабаритными фильтрами и проводить регенерацию не чаще, чем 1 раз в смену. Предложены 2 рациональные схемы с использованием Н-катионитных фильтров: 1) соки пропускают параллельно через 2 катионита, заряженные ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , и затем смешивают в определенных соотношениях (в соответствии с требованиями к данному дубителю); 2) соки пропускают через Н-катионитный фильтр и рН их повышают до нужных пределов путем обычного подщелачивания  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полуавтоматская проверка подтвердила эффективность обеих схем катионирования ивовых и еловых соков. Прирост таннидов (Т) в соках и жидком экстракте составляет 3—5% (от выхода Т), доброкачественность возрастает на 5—8 ед. Содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  уменьшается на 95% при уменьшении зольности на 70%. При дублении катионированными соками кожа получается с повышенным весом выходом, увеличивается также показатель формирования. В произ-ве растительных дубителей ионообменная установка может быстро окупить капитальные затраты. В технологич. схеме получения Т не требуется коренных изменений. П. Ф.

5П648. Новый метод исследования осадков в растворах растительных дубителей. Lenart A., Vago G. Über eine neue Methode zur Untersuchung des Bodenschlammes in pflanzlichen Gerbbriihen. «Leder», 1959, 10, № 6, 129—133 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

5П649. Производство клееных плит из кожевенных шпиков и отходов. Ignác János, Nagy Mihály, Lórant Iván, Radnoti László, Takács Kálmán. Ragasztott táblák készítése hasítékból és hasíték hulladékból. «Bőr-és cipőtechn.», 1960, 10, № 3, 77—80 (венг.; рез. русск., нем., англ.).—Подробно описана разработанная авторами технология изготовления клееных, плит, выпускаемых под маркой «RASPA», из шпиков кож растительного или хромового дубления. Приведены качеств. характеристики ряда исследованных эмульсионных клеющих в-в, напр. сополимеров винил- и винилиденхлоридов (Vinitex), сополимера бутадиена и стирола (Igetex S3), а также латекс натурального каучука (Hevea) с добавкой (для повышения

вязкости) канифоли, крахмала, желатины и т. д. Исходное сырье вначале подвергают промывке и белинию для растительных спилок, промывке и нейтрации для хромовых спилок; оптимальная влажность перед клеением 40—45%; спилки (оптимальная толщина которых 1—1,2 мм) размещают на деревянных (или алюминиевых) плитах (размером, напр., 80 × 70 см); склеивание производят вручную или с помощью шпатель-машин; давление при обезвоживании постепенно повышают в течение 4—4,5 час. до максимума 30—35 кг/см<sup>2</sup> для снижения влажности до 30—35%; сушку производят в три стадии: 5—6 суток на воздухе, 2—3 суток при 30—35° и 1—2 суток на воздухе до влажности 15—17%. Последней операцией является каландрование при давл. 15—18 кг/см<sup>2</sup>. Физ.-мех. характеристики заводских образцов (для «хромовых» и «растительных» плит соответственно): предел прочности при растяжении 1,5 и 1,6 кг/мм<sup>2</sup>; удлинение при разрыве 30 и 28%; намокаемость: через 30 мин. 33,8 и 27,3%, через 60 мин. 41,5 и 37,5%, через 120 мин. 47,4 и 39,2%; набухание через 24 часа 12 и 10; прочность швов 20 кг/мм. Перечислены возможные области применения в обувной промышленности. С. Розенфельд

**5П650.** Усовершенствование составов намазной смеси для обезвоживания овчины и других шкур. Booth Henry. Improvements in compositions for the dewooling of sheepskins or the dehairing of skins. Англ. пат. 828686, 24.02.60.—При применении для обезвоживания одного только сернистого натрия с инертным наполнителем вместо извести происходит быстрое окисление Na<sub>2</sub>S и падение pH ниже минимума, который требуется для обезвоживания. Замечено, что окисление Na<sub>2</sub>S идет особенно быстро вначале, а затем замедляется; с увеличением щелочности окисление усиливается. Причиной замедления процесса окисления является наличие железа в применяемых материалах и в шкуре. Железо ускоряет окисление, а образование при окислении сульфата натрия сопровождается снижением щелочности, что в свою очередь снижает активность железа. Окисление идет быстро при наличии извести, а образующийся при ее взаимодействии с сульфитом натрия NaOH вызывает ослабление липевого слоя и способствует выявлению природных складок кожи. Сульфит натрия в щел. р-ре очень устойчив к окислению и с прибавлением его к сернистому натрию скорость окисления сильно снижается. Применение смеси сульфата натрия и Na<sub>2</sub>S с инертным наполнителем не дает хорошего обезвоживания, поскольку щелочность указанной смеси даже в насыщ. р-рах часто недостаточна. Для достижения удовлетворительного обезвоживания следует применять дополнительное кол-во щелочи. Сухая шерсть при соприкосновении с окисленным Na<sub>2</sub>S намазной смеси не разрушается, хотя качество ее снижается. В отсутствие железа загрязненная намазью шерсть полностью разрушается при сушке. Из сказанного следует, что намаз должна быть так подобрана, чтобы Na<sub>2</sub>S был защищен от слишком быстрого окисления в шкуре. С другой стороны важно, чтобы Na<sub>2</sub>S, попавший на шерсть, подвергся быстрому окислению и не повредил ее. Чтобы способствовать удовлетворительному обезвоживанию, не повреждая при этом шерсть, состав для обезвоживания овчины и шкур не должен содержать извести, но должен содержать растворимую в воде щелочь и относительно небольшое кол-во растворимого в воде сульфата, ингибитор окисления сульфидов, а также ускоритель окисления сульфидов. Подходящим ингибитором является сульфит натрия, а ускорителем — активное железо в виде окиси. Каолин содержит заметное кол-во соединений железа и поэтому представляет интерес и как загуститель, и как ускоритель. Подходящей щелочью является каустич. сода. Если железо применяют как ускоритель, то оно должно быть в активной форме в тонко измельченном со-

стоянии. Если ускоритель не является одновременно загустителем, то применяется спец. загуститель (CaCO<sub>3</sub> или крахмал). Установлено, что смесь каустич. соды, Na<sub>2</sub>S, сульфата натрия и загустителя, содержащая 1/2% окиси железа, при конц-ии Na<sub>2</sub>S (считая на 100%-ный) < 3% имеет достаточную щелочность для обезвоживания шкур. При загрязнении шерсти такой намазью она не разрушается. Пример намазной смеси (в г) (для случаев, когда шерсть загрязнена намазью и не промыта): каустич. сода 450—900, Na<sub>2</sub>S (60%-ный) 85—450, сульфит натрия (100%-ный) 28—110, каолин 18—27, вода 4 л. При правильной дозировке щелоча получается хорошее обезвоживание без набухания. Для свежих парных шкур из холодильника надо готовить намазную смесь с большим содержанием каустич. соды (для очень тяжелой овчины 900 г на 4 л). Таким образом можно ускорить и улучшить обезвоживающий эффект. М. Люксембург

**5П651.** Обезвоживание недубленых шкур смешивающим с водой органическим растворителем, содержащим относительно негигроскопическое органическое соединение. Kremen Seymour S., Southwood Robert Lee. Dehydration of untanned skins with water — miscible organic solvent containing a relatively non-hygroscopic organic compound. [Leather Research Corp.], Пат. США 2917833, 22.12.59.—Для ускорения растительного дубления применяют обезвоживание толя и р-ры дубящих в-в в органич. р-рителях, проникающие в шкуру значительно быстрее, чем вода. р-ры. После пропитки голые погружают в воду для активации дубителя. Для обезвоживания толя применяют низкокипящий р-ритель, смешивающийся с водой, напр. ацетон, метиловый спирт, метилэтилкетон и т. д., чтобы после его удаления получить сухое плотное голые, подготовленное для дубления в р-рителях. Однако этот метод не нашел широкого применения, так как требовал большого расхода органич. р-рителей. В участках неполного удаления влаги р-рителем после дубления получали ороговевшие пятна, сильно снижающие качество кожи. Предложен способ экономного обезвоживания шкур по всей поверхности низкокипящим органич. р-рителем, смешивающимся с водой. Полное удаление воды до окончательной сушки оказывается ненужным, если прибавить к р-рителю небольшое кол-во органич. в-ва, имеющего относительно низкое давление пара в точке кипения обезвоживающего р-рителя. Это в-во должно содержать достаточное кол-во групп, способных к образованию водородных связей, по отношению к числу атомов С. Образующиеся связи не должны быть ни слишком прочными, ни слишком гигроскопичными. Эмпирич. путем установлено, что пределы, в которых должны находиться указанные свойства, могут определяться по ф-ле  $N = (400 + (a + 1)^2/2 + 120b^2)/n$ , где  $a$  — число эфирных групп,  $b$  — число первичных гидроксильных групп,  $n$  — число атомов С. Если  $N < 50$ , соединение имеет слишком слабые водородные связи, если же  $N > 90$ , то соединение слишком летуче или слишком гигроскопично. Оптимум достигается при  $N = 60—80$ . Кол-во прибавляемого в-ва в пределах 1—4% от веса р-рителя обеспечивает содержание 2—15% воды в шкуре в конце обезвоживания. Применение небольшого кол-ва SnO (~0,1% от веса р-рителя) может уменьшить конц-ию прибавляемого в-ва ниже 1%. Однако добавка одного только SnO снижает качество кожи. Хим. структура добавляемого в-ва может быть различной, но при условии, что прочность водородных связей и другие мол. свойства его не выходят за указанные выше пределы. Приведены примеры обработки толя р-ром ацетона и монобутилового эфира диэтиленгликоля (I) по приложению противотока. Сначала голые заливают при 24° использованным р-ром, содержащим 79,5% ацетона и 2% I. Продолжительность обработки при перемешивании 10 мин. После этого 2 раза заливают использованные

р-ры с повышающейся конц-ией ацетона при т-ре 35°. Продолжительность обработки по 3 часа. В конце обработки производят свежеприготовленным р-ром, содержащим 93% ацетона и 2% I при 35°. Общая продолжительность обработки 10 час. Закрытая посуда, в которой производится обработка, соединяется с аппаратом для сушки голья и регенерации ацетона. Высушенное голье подготовлено к дублению р-рами дубителей в органич. р-рителях. Голье получается белое, плотное, без потери площади и толщины по сравнению с мягченым гольем. В другом примере голье после обработки сульфатом аммония обрабатывали ацетоном с 0,4% I и ~0,1%  $\text{CH}_2\text{O}$ . М. Люксембург

**511652. Способ импрегнирования хромовых подошвенных кож.** Вайсберг И. Е., Перминов Н. И. Авт. св. СССР, 125649, 15.01.60.—Для одновременного повышения водостойкости и коэф. трения подошвенных кож хромового дубления предлагается импрегнировать их смесью, содержащей (в %) 55 парафина, 24 озокерита, 16 петролатума и 5 битума. После импрегнирования этой смесью 2-часовая намокаемость кож снижается в 13—17 раз, а 24-часовая — в 6—8 раз. Обувь на полученной подошве меньше скользит, подошвы поддаются креплению гвоздевым способом. Пример. В ванну для импрегнирования, нагреваемую глущим паром, загружают парафин, озокерит, петролатум и битум марки М-3, взятые в указанном выше соотношении, смесь расплавляют при 60—65° и перемешивают до полной однородности. В однородную смесь опускают один за другим сухие, предварительно прогретые полнечерпаки хромовой подошвенной кожи или вырубленные подошвенные детали, которые выдерживают в смеси до прекращения выделения пузырьков воздуха (в течение ~15—30 мин.). Затем полнечерпаки или подошвенные детали выгружают из ванны и после стекания жидкости оставляют в том же помещении до полного впитывания импрегнирующего состава. Импрегнирование вырубленных деталей позволяет сократить расход смеси по сравнению с импрегнированием полнечерпаков на 30—40%. Д. Горин

**511653. Капсульный продукт, метод и аппарат для его получения.** Schneider Lawrence A. Encapsulated product and method and apparatus for making same. Пат. США 2837881, 10.06.58.—Продукт представляет собой желатиновую капсулу, способную продавливаться при нажмие пальца и наполненную твердым или полужидким полиуретановым составом (ПС), пригодным для отделки обуви и полировки изделий из дерева. ПС содержит смесь восков и значительное кол-во р-рителя, не проникающего через желатиновую оболочку, напр. живичного скипидара. ПС обладает тиксотропными свойствами. Для получения хорошего ПС содержание воска должно быть в пределах 15—45% (лучше 20—40%) от общего веса. Твердые воска плавят, смешивают и охлаждают до 100°, при перемешивании прибавляют скипидар и смесь охлаждают при слабом перемешивании в смесителе. Смеситель снабжен обогревательной рубашкой и мешалкой. При перемешивании тиксотропная смесь размягчается, становится пластичной и временно жидкой при 38—40° и ниже. Чтобы ускорить разжижение и поддерживать смесь в жидком состоянии, ее осторожно нагревают (через рубашку смесителя). Когда ПС делается жидким, его быстро перекачивают в чан капсулирующей машины и наполняют приготовленные половинки капсул (формуемые в этой же машине) измеренным кол-вом ПС, затем половинки соединяют в полную капсулу. Т-ра смеси поддерживается постоянной и не должна превышать 38—40°. Готовые капсулы охлаждают в токе холодного воздуха до 18°. Примерный состав ПС (в %): растительный воск (напр. карнаубский) 9—16, пчелиный воск 1—3, минер. воск 12—22, р-ритель 64—74, краситель и отдушка 0,5. Краситель нужного оттенка растворяют предварительно в одном из жидких ингре-

диентов и затем прибавляют в виде р-ра к смеси. Примеры (в вес. ч.) I. Общее содержание восков 286, скипидар 740, нитробензол и краситель 4. II. Общее содержание восков 350, скипидар 646, трихлорбензол и краситель 4. III. Общее содержание восков 286, скипидар 604,  $\text{CCl}_4$  106, нитробензол и краситель 4.  $\text{CCl}_4$  повышает т-ру вскипания и уменьшает огнеопасность; его применяют в качестве заменителя нитробензола в кол-ве до 15%. Кроме того,  $\text{CCl}_4$  способствует более быстрому высыханию ПС. З. Симановская

**511654. Способ дубления меха.** Brugger Frigyes, Fehér István. Eljárás szőrmésbőrök cserzésére. [Bőr- Cipő-, Szőrmepari Kutató Intézet]. Венг. пат. 145710, 15.12.59.—Предложен способ дубления меховых шкур, состоящий в том, что шкуру после киселевания или пикелевания без обычной мехов. обработки (разминка, валка, мездрение) обезвоживают, но не высушивают, а затем дубят в ванне, содержащей  $\geq 20$  г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и дубитель (напр. соли хрома); если после дубления шкура подвергается промывке, то дегидратирующее средство прибавляют в последнюю промывочную жидкость. В одном из примеров меховую овчину после киселевания и обезвоживания, но без сушки, дубили при 40° в течение 1 часа в р-ре, содержащем 30 г хромовых квасцов и 60 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; на следующий день следовала обычная обработка (жирование, сушка и т. д.). С. Розенфельд

**511655. Способ облагораживания меховой овчины.** Паничкин И. И. Авт. св. СССР 127783, 12.04.60.—Для облагораживания волосяного покрова меха путем распрямления волос глажением обрабатывают выделанную или окрашенную овчину солью 6-валентного хрома, а затем восстановителем, после чего отделяют и гладят. Отделку овчины можно производить между обработками ее солью хрома и восстановителем. Пример. После проведения подготовительных операций выделку или после хранения меховую овчину хромикуют водн. р-ром двуххромовой кислоты соли с конц-ией 2—5 г/л в присутствии минер. или органич. к-ты (конц-ия  $\geq 2$  г/л) и поваренной соли (30—50 г/л) в течение 2—8 час. при т-ре 25—35° и жидкостном коэф. 7—14. Затем 6-валентный хром восстанавливают, овчину сушат, отделяют и гладят. После хромирования меховую овчину можно отжать, высушить и отделать, а затем восстановить 6-валентный хром р-ром (намазью), содержащим органич. или минер. восстановитель. После восстановления хрома осуществляют глажение. Д. Горин

**511656. Способ нейтрализации овчин кубового крашения после обработки формалиновым раствором с применением аммиака и соответствующая установка.** Садаускайте Н. И., Сакалауска З. Ю., Заботка А. И. Авт. св. СССР 126216, 10.02.60.—Для упрощения технологич. процесса и увеличения производительности труда обработанную формалиновым р-ром овчину расправляют и проводят через герметич. закрытую камеру навстречу циркулирующему в камере потоку газообразного аммиака. Установка для выполнения способа состоит из горизонтально расположенной, имеющей перегородки камеры, внутри которой монтированы 2 размещенных один над другим вертикально замкнутых ленточных транспортера, система встроенных в камеру зонтов и труб для отсоса газообразных формальдегида и аммиака. Под транспортерами расположен баллон для подачи аммиака в испаритель, монтированный в камере. Приведена схема установки. Д. Горин

**511657. Прямоточный аппарат для получения твердого экстракта, например пивного.** Ясян М. Г. Авт. св. СССР 127784, 12.04.60.—Предложен аппарат, в испарительной колонке которого общая длина трубок прямооточного пути жидкого экстракта при выпаривании установлена равной 40—42 м с поверхностью нагрева ~40 м<sup>2</sup>. Для лучшей сепарации парожидкостной смеси



в сепараторе шпатель имеет прямоугольное сечение и соединен с сепаратором по касательной. Приведены схема и описание аппарата.

Д. Горин  
5П658. Способ обезжиривания, дезодорации, обезвоживания и консервирования белковых веществ. Verfahren zur Entfettung, Desodorierung, Entwässerung und Konservierung von Eiweißstoffen [Walther Siegmund]. Австр. пат. 203348, 11.05.59.—Для обезжиривания, дезодорации, обезвоживания и консервирования белковых в-в, в частности китового сырья и моржовых шкур, материал обрабатывают недубящим, смешивающимся во всех отношениях с водой и жирами органич. р-рителем, напр. из класса кетонов (ацетоном). Пример. 1000 кг китового жира, предварительно разрезанного на пласти толщиной 1 см, заливают в бочке или барабане 3000 л ацетона и выдерживают 3 часа. Сливают р-ритель и повторяют заливку новой порцией ацетона еще 3 раза, после чего считают обезжиривание, дезодорацию и обезвоживание жира практически законченными. Полученный этим способом продукт может сохраняться длительное время и восстанавливать свою способность к набуханию. Применяя соответствующее оборудование и проводя обработку р-рителем по принципу противотока, процесс можно сделать поточным.

В. Гурин  
5П659. Способ изготовления искусственной замши. Самышкина М. А., Плотников И. В., Кузюбердин И. А., Даорников Г. А. Авт. св. СССР 126861, 10.03.60.—Предложен способ получения водостойкого заменителя кожи типа замши с прочным держанием ворса. Для приклеивания ворса применяют водн. дисперсию поливинилацетата и метилолмеламина, содержащую пластификатор и катализатор отверждения меламиноформальдегидной смолы (I). Можно для этой цели применять также водн. пасту хлорид-смолы, метилолмеламин и эпокси-дидной смолы, содержащую пластификатор и катализатор отверждения I. Пример. Готовят клей следующего состава (в вес. ч.): 52%-ная поливинилацетатная эмульсия 63,26—100, дибутилфталат 14,11—30, препарат ОП-10 0,042, 47%-ная метилолмеламиноформальдегидная смола 260—40, азотнокислый аммоний 0,246—1, вода 0,0342—1. Полученный состав наносят на ткань в кол-ве 120—140 г/м<sup>2</sup> (считая на сухое в-во). Затем ткань поступает в электростатич. поле для нанесения ворса, после чего ее су-

шат при 80—100° в течение 20—30 мин. и подвергают термообработке при 160—170° в течение 2—5 мин. Применяют также клей следующего состава (в вес. ч.): хлорид-смола 100, дибутилфталат 70, метилолмеламиноформальдегидная смола 20,0—40,0, эпокси-дидная смола (ЭД-5) 2, азотнокислый аммоний 0,5—1,0, вода 0,5—1,0. Смесь пропускают через трехвалковую краскотерку два раза и полученную пасту наносят на ткань.

Далее обработку ведут так, как указано выше. Д. Г.  
5П660. Нетканый листовый материал. G. Graham B. B. Non-woven sheet material. [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2909456, 20.10.59.—Нетканый листовый материал (НМ), имитирующий замшевую кожу для обуви, одежды или предметов галантереи, получают из искусств. волокон (ИВ) (найлона, вискозного, полиэтилентерефталатного и других волокон) и связующего в-ва (СВ) — неопрена, бутадиена, полиизобутилена, полиизопрена и т. п. НМ может быть воздухо- и паропроницаемым или непроницаемым. Непроницаемый НМ составляют из двух слоев ИВ и двух слоев СВ, причем нижний слой содержит более длинные ИВ (более 0,25 мм), придающие прочность НМ, и составляет 95—65% общей толщины НМ, а верхний слой содержит ИВ длиной менее 0,25 мм в кол-ве 5—25% от общего кол-ва ИВ. Кол-во СВ составляет 70—30% от общего кол-ва компонентов. Оба слоя спрессовывают, вулканизуют при 135° и охлаждают в прессе, затем поверхность НМ шлифуют на шлифовальном круге для придания ему вида замши. Воздухо- и паропроницаемый НМ состоит из таких же двух слоев с той разницей, что после прессования и вулканизации НМ растягивают в двух перпендикулярных направлениях на 30—40%, причем часть волокон отрывается от СВ и образует изогнутые каналы-поры. Такой же эффект можно получить погружением НМ в горячую воду с последующим высушиванием; при этом ИВ сначала набухают, затем сжимаются и образуют каналы-поры. Можно комбинировать оба способа порообразования. В заключение НМ шлифуют. В НМ можно добавлять пигменты и пластификаторы. З. Лебедев

См. также: Строение и свойства белков: коллаген 5С22, 5С126. Козенка 5С128. Дубильные в-ва 5С133. Компоненты основной древесины 5М1. Покрывные краски для кожи 5П299. Очистка сточных вод 5И367

## Р. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, М. М. Котон, Ю. С. Липатов

5Р1. Диизотактические полимеры. Natta G., Farina M., Peraldo M. Di-isotaktische Polymere. «Makromolekul. Chem.», 1960, 38, 13—26 (нем.; рез. англ.).—Рассмотрено строение стереорегулярных полимеров, в которых каждая мономерная единица вносит в основную цепь два асимметричных углеродных атома. Такие полимеры образуются из мономеров, имеющих внутреннюю двойную связь. Даны определения *трео*- и *эритро*-диизотактич. и дисиндиотактич. полимеров. Рассмотрены также связи между пространственным строением мономера, способом раскрытия двойной связи и строением полимера.

А. Арест-Якубович  
5Р2. Исследование низкомолекулярного продукта, полученного при полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии металлоорганического соединения. Касаткина Н. Г., Пиастро В. Д. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1960, № 16, 140—144 (рез. англ.).—Изучено хим. строение жидкого продукта, полученного при полимеризации в р-ре бутадиена-1,3 в присутствии  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4$ . Путем озонирования, гидрирования, а также озонирования с последующим окислительным разложе-

нием озонида гидроперекисью ацетил и хроматография. разделением продуктов озоноллиза показано, что в процессе р-ции образуется циклич. тример, имеющий структуру циклодекатриена-1,5,9.

Л. Файман  
5Р3. Спектры электронного спинового резонанса полиметилметакрилата и полиэтилметакрилата. Ungar I. S., Gager W. B., Leininger R. I. Electron spin resonance spectra of polymethyl methacrylate and polyethyl methacrylate, «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 295—302 (англ.; рез. франц., нем.).—Показано, что имеются различия между спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов промышленного полиметилметакрилата (I) и полиэтилметакрилата (II) и образцов, полученных в лабораторных условиях, после их облучения дозой  $5,6 \cdot 10^5$  ф. э. р. Эти различия объясняются присутствием в промышленных образцах остатков мономера. Если в чистый облученный образец I переконденсировать небольшое кол-во мономера, то наблюдается спектр ЭПР, аналогичный спектру промышленного образца, но значительно менее интенсивный. При повышении дозы облучения чи-

состоит I от  $1,7 \cdot 10^5$  до  $1,3 \cdot 10^7$  ф. э. р. спектр ЭПР I больше приближается к спектру промышленного образца. Это объясняется накоплением низкомолекулярных продуктов и даже мономера, образующихся вследствие деградации полимера. Найдено, что половина средней продолжительности жизни радикалов I на воздухе равна 20 мин. Определено также число радикалов, полученных при примененных дозах и интенсивностях облучения: для I  $7,05 \cdot 10^{-4}$  центров на мономерную единицу в вакууме и  $2,05 \cdot 10^{-2}$  центров на мономерную единицу тотчас после соприкосновения с воздухом. Результаты, полученные для образцов II, показывают, что мономер II оказывает на спектр ЭПР II такое же действие, как и в случае I.

Ю. Липатов  
5P4. Конформация цепи полипропиленов с регулярной структурой. Natta G., Corradini P., Ganis P. Chain conformation of polypropylenes having a regular structure. «Makromolek. Chem.», 1960, 39, № 3, 233—242 (англ.).—Основываясь на сформулированных ранее (РЖХим, 1960, № 14, 60030; № 23, 95051) постулатах о наиболее вероятной конформации цепи изо- или синдиотактич. полимеров в кристаллич. состоянии, авторы рассчитали такие конформации для стереорегулярного полипропилена (I). Показано, что изотактич. I должен образовывать спираль с последовательностью углов между плоскостями соседних пар звеньев вида  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \dots$ ; минимумам энергии соответствуют 2 пары значений:  $\sigma_1 = 180^\circ, \sigma_2 = 60^\circ$  и  $\sigma_1 = 300^\circ, \sigma_2 = 180^\circ$ , отвечающие правой и левой спиралям. В синдиотактич. I последовательность углов должна быть  $\sigma_1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_2, \dots$ . Внутренняя энергия цепи синдиотактич. I имеет 3 равных минимума при  $\sigma_1 = 180^\circ, \sigma_2 = 60^\circ, \sigma_1 = 300^\circ, \sigma_2 = 180^\circ$  и  $\sigma_1 = 180^\circ, \sigma_2 = 180^\circ$ . Первые два минимума соответствуют правой и левой спиралям, а третий — конформации, наблюдавшейся у синдиотактич. полибутатиена.

И. Слоним  
5P5. Зависимость коэффициента самодиффузии иона стронция в водных растворах полистиролсульфонной кислоты от концентрации. Hardy E. P., Jr., Steigman J. The concentration dependence of the self-diffusion coefficients of strontium ion in aqueous polystyrenesulfonic acid solutions. «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 475—482 (англ.; реф. франц., нем.).—Описанным ранее (РЖХим, 1958, № 22, 73488; 1959, № 18, 66841) методом с применением  $\text{Sr}^{90}$  в качестве радиоактивного индикатора измерен коэф. диффузии  $D$  ( $\text{Sr}^{90}2+$ ) в водн. р-рах полистиролсульфонной к-ты (I) и ее натриевой соли при конц-ях  $1 \cdot 10^{-4}$  М. При индикаторной конц-и ( $\sim 4 \cdot 10^{-5}$  М) ( $\text{Sr}^{90}2+$ ), измеренное значение  $D$  мало ( $\sim 0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) и уменьшается со временем. По-видимому, ( $\text{Sr}^{90}2+$ ) необратимо связывается полимером. Замена I на натриевую соль I и изменение мол. веса I в пределах 10 000—70 000 не сказывается на величине  $D$ . При прибавлении  $3 \cdot 10^{-2}$  М HCl или  $3 \cdot 10^{-2}$  М NaCl  $\text{Sr}^{90}2+$  вытесняется и  $D$  возрастает до  $\sim 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , т. е. до величины, близкой к предельному значению  $D$  по Нерсту ( $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $25^\circ$ ). Прибавление неактивного  $\text{SrCl}_2$  в конц-и до  $10^{-5}$  М не влияет на  $D$ ; при увеличении общей конц-и  $\text{Sr}^{90}2+$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  М  $D$  возрастает; в присутствии  $10^{-4}$  М  $\text{SrCl}_2$  величина  $D$  достигает предельного значения, того же, что и в подкисленном р-ре. Предложены вероятные объяснения концентрационной зависимости  $D$  для  $\text{Sr}^{90}2+$  в р-рах I.

И. Слоним  
5P6. Оптически активные винилные полимеры. Сообщение I. Получение оптически активных изотактических полимеров  $\alpha$ -олефинов. Pino P., Lorenzi G. P., Lardicci L. Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota I. Preparazione di polimeri isotattici di  $\alpha$ -olefine otticamente attive. «Chimica e industria», 1960, 42, № 7, 712—721 (итал.; реф. франц., англ., нем.).—При полимеризации (+)-1-3-метил-1-пентена, (—)-1-4-метил-1-гексена (I) и (+)-1-5-метил-1-гептена на катализаторах, образованных из  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{AlR}_3$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$ , получены кристаллич. изотактич. полимеры, р-ры которых обладают значительной оптич. активностью (правовращающие); получены также неактивные полимеры из рецемич. мономеров. Оптич. активность полученных полимеров в 5—28 раз выше активности низкомолекулярных в-в аналогичного строения. Предполагается, что в р-рах по крайней мере часть макромолекул сохраняет спиральное строение, причем активность обусловлена преобладанием спиралей одной из двух возможных форм (правой или левой). Структуры поли-I как оптически активного, так и полученного из рецемич. мономера, одинаковы, что соответствует представлению о том, что полимеры, образующиеся при стереоспецифич. полимеризации рецемич. мономеров, состоят преимущественно из мономерных звеньев одного типа ( $d$  или  $l$ ). А. Арест-Якубович

5P7. Осмотическое давление умеренно концентрированных растворов полимеров. Fixman M., Marshall. Osmotic pressure of moderately concentrated polymer solutions. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 370—381 (англ.).—Зависимость осмотич. давления  $\pi$  от конц-и  $c$  начинает отклоняться от идеальной при увеличении объемной доли растворенной фракции полимера  $V_1$  до 0,1. Показано, что представление о независимости второго вирального коэф.  $A$  от  $c$  является неправильным при  $V_1 > 0,1$ . Для учета влияния интенсивности межмолекулярного взаимодействия [межмолекулярного потенциала  $V(R)$ ] предложены решения ур-ния Борна — Грина — Ивона — Кирквуда с применением методов линейного усреднения и вариационной статистики. В основу расчетов была положена молекулярная модель, предложенная Флори и Кригбаумом (J. Chem. Phys., 1950, 18, 1086), в которой плотность расположения сегментов изменяется по гауссовой кривой от точки наблюдения до центра тяжести молекулы. Принимается, что  $V(R)$  изменяется по тому же закону. Вводится понятие «кажущегося второго вирального коэффициента»  $S = [(P/c) - (RT/M)(RT/c) - 1]$ , причем  $\lim_{c \rightarrow 0} S = A$ .

$S$  возрастает с увеличением  $c$ . Проведенные расчеты показали, что применение метода линейных приближений приводит к заниженным значениям  $S$ . Используя эксперим. данные по осмотич. давлению р-ров полиизобутилена в циклогексане (РЖХим, 1958, № 14, 49170), автор указывает на хорошее совпадение их с теоретическими (до  $c = 8\%$ ), вычисленными методом вариационной статистики. Предложенные методы расчета могут служить для полуквалич. оценки термодинамич. свойств умеренно конц. р-ров полимеров. Б. Г.

5P8. К определению термодинамических взаимодействий в растворах смесей двух полимерных фракций. Casassa Edward F. On the determination of thermodynamic interactions in solutions of mixtures of two polymer fractions. «Polymer», 1960, 1, № 2, 169—177 (англ.).—Рассмотрено влияние полидисперсности на величину второго вирального коэф. ( $A_2''$ ) осмотич. давления и рассеяния света для случая р-ра смеси двух гомогенных фракций полимера в хорошем р-рителе (т. е. когда  $A_2'' > 0$ ). Показано, что величина  $A_2''$  (при достаточно различающихся мол. весах фракций) должна иметь максимум, зависящий от состава смеси; установлены общие термодинамич. критерии наличия (или отсутствия) такого максимума (или минимума) (по коэф. взаимодействия, мол. весам и весовым долям фракций в смеси). Показано, что данные для установления этого критерия могут быть найдены эмпирически путем измерений осмотич. давления или величины светорассеяния при трех различных составах смеси фракций. С точки зрения найденного критерия рассмотрены известные данные относительно  $A_2''$  смесей фракций. Найденные теоретич. данные соответствуют экспериментальным, но для окончательной проверки теории эксперим. данные пока недостаточно точны.

Л. Пыров

5P9. О связи вязкости и молекулярного веса. II. Сравнение гидродинамических теорий. Koning-sveld R., Tuijnman C. A. F. On viscosity-molecular weight relations. II. Comparison of hydrodynamic theories. «*Makromolek. Chem.*», 1960, 38, 44—55 (англ.; рец. нем.).—На основании собственных и литературных данных по характеристич. вязкости  $[\eta]$  и мол. весу фракций полиэтилена низкого давления (I) и поливинилацетата (II), проведена проверка различных гидродинамич. теорий, учитывающих и не учитывающих объемный эффект, который проявляется в отклонении от линейности соотношения между среднеквадратичным расстоянием между концами  $\langle h^2 \rangle_z$  и  $z$  и средним мол. весом  $M_z$ , который в свою очередь зависит от вида молекулярно-весового распределения. Установлено, что экспериментальные данные по II хорошо описываются лишь измененной теорией Кирквуда — Риземана (РЖХим, 1959, № 1, 3397; № 4, 14/65). Результаты по I могут быть описаны теориями Кирквуда — Риземана (J. Chem. Phys., 1948, 16, 565) и Дебай — Бюхе и Бринкмана (J. Chem. Phys., 1948, 16, 573; Appl. Sci. Res., 1949, 2, 190). Сообщение I см. РЖХим, 1961, 2P40.

5P10. Распределение молекулярных весов одного полибутиадина и механизм гетерогенной каталитической полимеризации. Ribeyrolles Ph., Guyot A. Distribution des poids moléculaires d'un polybutadiène et mécanisme de polymérisation catalytique hétérogène. «*J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*», 1960, 57, № 7—8, 567—571 (франц.).—Метод модельных фракций Мусса (РЖХим, 1958, № 10, 34874; 1960, № 14, 60061) был применен для анализа механизма полимеризации бутадина каталитич. системой  $\text{CrO}_3 + \text{LiAlH}_4$ . Подробности полимеризации были описаны ранее (РЖХим, 1959, № 24, 88961). Исследованы фракционный состав образца № 5 этой работы, характеризующего диапазоном  $[\eta]$  (для 12 фракций) от 199 до  $912 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $M_w$  от  $0,228 \cdot 10^{-6}$  до  $2,850 \cdot 10^{-6}$ . Эксперим. данные лучше всего описываются экспоненциальной весовой функцией распределения 2-го порядка ( $M_w/M_n = 1,5$ ), характерной для рекомбинационного обрыва кинетич. цепей. На этом основании авторы заключают, что механизм полимеризации в данном случае включает в себя ионное иницирование и радикальный рост.

5P11. Гидродинамические свойства полиэлектролитов. V. Исследование вязкости на разбавленных растворах сополимеров 4-винилпиридина и метакриловой кислоты. VI. Исследование вязкости на разбавленных растворах хлорида поли-4-винилпиридиния. VII. Исследование вязкости и двойного лучепреломления в потоке на разбавленных растворах хлорида поли-4-винилпиридиния. Jordan D. O., Kurucsev T. Hydrodynamic properties of polyelectrolytes. V. Viscosity studies on dilute solutions of 4-vinylpyridine-methacrylic acid copolymers. VI. Viscosity studies on dilute solutions of poly-4-vinylpyridinium chloride. VII. Viscosity and streaming birefringence studies on dilute solutions of poly-4-vinylpyridinium chloride. «*Polymer*», 1960, 1, № 2, 185—192; 193—201; 202—211 (англ.).—V. Указанные в заглавии сополимеры (СП) с мол. содержанием 4-винилпиридиновых звеньев 34,1, 56,6 и 73,8% были получены восстановительно-активационным методом из 10%-ных водн. р-ров смесей мономеров при комнатной т-ре в атмосфере азота. Фракционирование производили осаждением метилэтилкетомом из пиридинового р-ра. Для фракций производили измерения приведенной вязкости ( $\eta_{sp}/c$ ) в водн. р-рах как функции от конц-ии, степени ионизации и ионной силы  $\mu$ . Поскольку СП являются полиамфолитами, кривые вискозиметрич. титрования  $\eta_{sp}/c$  ( $c$  — конц-ия  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ ) характеризуются типичными максимумами как в кислой, так и щел. области (спад  $\eta_{sp}/c$  со степенью ионизации обусловлен ростом  $\mu$ ). Кривые  $\eta_{sp}/c$  —  $c$  во всех случаях имеют максимум при очень малых  $c$ . При

больших градиентах скорости происходит сильное размазывание этих максимумов. Установлена прерывность концентрационной зависимости относительной вязкости  $\eta_r$ , которая обращается в 1 не при  $c = 0$ , а при некоторой конечной, хотя и достаточно малой конц-ии  $\gamma_0$ . Авторы полагают, что это явление может быть ключом к решению вопроса о происхождении максимума  $\eta_{sp}/c$ .

VI. Обращение  $\eta_r$  в 1 при  $c = \gamma_0$  исследовали более подробно на р-рах частично нейтрализованной (НСЛ) фракции поли-4-винилпиридина (I). Описываемое явление имеет ряд общих черт с мицеллообразованием; в частности,  $\gamma_0$  напоминает критич. конц-ию мицеллообразования. При прочих равных условиях в точке  $c = \gamma_0$  наблюдается излом кривой электропроводности р-ров I как функции от  $c$ . Выше  $\gamma_0$  вискозиметрич. поведение уже хорошо описывается модифицированным ур-нием Фюсса вида  $\eta_{sp}/g = A/(1 - Bg^{1/2})$  с  $g = c - \gamma_0$ . В равной мере, ниже  $\gamma_0$  приблизительно удовлетворяется ур-ние Хаггинса для  $\eta_{sp}/c$ , но с очень высоким значением  $k'$ . В силу упомянутой выше аналогии  $\gamma_0$  с критич. конц-ией мицеллообразования представляется наиболее вероятным, что аномалия вискозиметрич. поведения I и его сополимеров (см. общ. V) обусловлена зависящей от конц-ии интенсивной обратимой ассоциацией поли-ионов.

VII. Указанное предположение получает дальнейшее подтверждение при сопоставлении динамо-оптик. и вискозиметрич. свойств той же фракции I. Анализ возможных мол. сил, обуславливающих ассоциацию, приводит к заключению, что они имеют существенно электростатич. характер. Вероятнее всего, ассоциация протекает с образованием триплетных ионов типа  $\sim P^+ \dots K^- \dots P^+ \sim$ , где  $\sim P^+$  — ионизованные участки цепочки, а  $K^-$  — противоион (в данном случае  $\text{Cl}^-$ ). Если  $\sim P^+$  принадлежат разным макромолекулам, то за счет одновременного притяжения ими противоиона  $K^-$  возникает своего рода мостичная связь между цепочками. Подобное взаимодействие оказывается возможным благодаря высокой локальной плотности заряда на сегментах I, усугубленной малой конц-ией противоионов. Не исключено, однако, что агрегации способствуют и другие силы, напр. ван-дер-ваальсово взаимодействие гидрофобных хребтов цепочек в водн. р-ре. Авторы полагают, что предложенный механизм является весьма общим и приложимым к любым полиэлектролитам. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, № 11, 37346.

5P12. Взаимодействие некоторых ариламинов с ионообменной смолой Дауэкс-50 в 1,2-диметоксиптане. Panson Gilbert S., Ellsworth Robert T. The interaction of some arylamines with Dowex-50 in 1,2-dimethoxyethane. «*J. Org. Chem.*», 1960, 25, № 8, 1466—1468 (англ.).—Для выяснения возможности использования катионообменной смолы Дауэкс-50 (Д) в органич. р-рителях определена степень набухания трех образцов Д с различной степенью поперечного сшивания в воде, диметилевоом эфире диэтиленгликоля (I), 1,2-диметоксиптане (II) и 1,4-диоксане (III). Показано, что скорость набухания Д в III очень мала; в I и II образцы Д набухают на 55—110% в течение 0,5—2 час. Изучена экстракция ряда ариламинов из р-ров в II с помощью Д. При постоянной т-ре и конц-ии Д величина адсорбции зависит от степени поперечного сшивания Д и типа метилзамещенного амина. На крупнопористом образце Д, полученном с применением 4% дивинилбензола, амины адсорбируются в следующем порядке: анилин (IV) > 3,5-диметиланилин (V) > N,N-диметиланилин (VI) > 2,4-диметиланилин (VII) > N-метиланилин (VIII) > 2,5-диметиланилин (IX) > 2,6-диметиланилин (X). При средней степени пористости (Д с 8% дивинилбензола) порядок адсорбции следующий: VI > IV > V > IX > VII > X. Образец I с малыми порами, полученный с 12% дивинилбензола, мало

сорбируе  
в сорбци  
ниями з  
аминов,  
основан

5P13. single c  
458 (англ.)

зация о  
вым мо  
щивали  
дизац

литы, об  
лова б  
слоев и  
фузия а

в слое  
лучении  
ле, соот  
ной кр

не име  
сываем  
найлон  
молеку

ушкова  
ку. Нап  
сталл

находя  
шкетке,  
чае нап

5P14. ченных  
фаз. М  
ле в а  
ния».

гетеро  
66 и 6  
цел-и  
свойст

лучень  
снимки  
лучень

идент  
кинети

веса на  
ры пол  
ванию

полтам  
сущест  
диамин

что об  
5P15. криста  
лена».

Оча п  
1960, 2  
тактич

криста  
охлаж  
ложку

дизац  
лико

дающ  
талли

одино  
100 м.

пласт  
типа

ция. 3  
крист

5P1  
орвен

а й.



сорбирует VII, IX и X и сильнее IV, V и VI. Различие в сорбируемости арилиаминов обусловлено соотношениями между размером пор в Д и величиной молекул аминов, а также различной силой арилиаминов как оснований.

**5P13.** Монокристаллы найлона. Geil P. H. Nylon single crystals, «J. Polymer Sci.», 1960, 44, № 144, 449—458 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследована кристаллизация образцов найлона 6, 66 и 610 со среднечисленным мол. весом от 12 000 до 20 000. Кристаллы вырабатывались из разб. р-ров (0,005—0,01 вес. %). При кристаллизации образуются как монокристаллы, так и сферолиты, обладающие слоистой структурой. Кристаллы найлона 6 ромбоэдрический и утолщен спиральным ростом слоев из геликоидальных дислокаций. Картина диффузии электронов указывает, что молекулы упакованы в слой толщиной 50—100 Å. Параметры решетки, полученные из дифракции электронов на монокристаллах, соответствуют найденным для высокотемпературной кристаллич. модификации. Элементарная ячейка не имеет, однако, гексагон. симметрии, обычно приписываемой высокотемпературной решетке. Сферолиты найлона 6 образуются из различных слоев, в которых молекулы находятся в складчатой конфигурации, и упакованы в низкотемпературную кристаллич. решетку. Найлон 66 и 610 содержит структуры из монокристаллич. слоев, упакованных совместно; их молекулы находятся в виде складок в низкотемпературной решетке, хотя высокотемпературная модификация в случае найлона 610 также возможна.

**5P14.** Исследование структуры полиамидов, полученных методом поликонденсации на границе раздела фаз. Михайлов Н. В., Горбачева В. О., Ковалева В. П., Ключева О. А. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1283—1286 (рез. англ.).—Методом гетерофазной поликонденсации получены полиамиды 66 и 610 и полиамиды на основе пиперазина с себацовой и терефталхлоридом и их свойства сравнены со свойствами полиамидов, полученных из расплава. Получены электронограммы, электронно-микроскопич. снимки и ИК-спектры. Показано, что полиамиды, полученные методом гетерофазной поликонденсации, идентичны по структуре обычным и отличаются лишь кинетикой структурообразования. С уменьшением мол. веса наблюдается вырождение фибриллярной структуры полимера и теряется способность к волокнообразованию. Из данных ИК-спектроскопии установлено, что полиамиды на основе пиперазина характеризуются отсутствием в их спектре характерных для алифатич. полиамидов полос, соответствующих водородным связям, что обусловлено их хим. строением.

**5P15.** Электронно-микроскопическое исследование кристаллических структур полистирола и полипропилена. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Ли Ли-шен, Очаповская Т. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1280—1282 (рез. англ.).—Получены изотактич. полистирол и полипропилен и исследована их кристаллизация из разб. р-ров при очень медленном охлаждении или при нанесении горячего р-ра на подложку с последующим испарением р-рителя. Кристаллизация ниже  $T_g$  стеклования сопровождается возникновением вторичных структурных образований, не дающих резкой электронографич. картины. При кристаллизации полистирола из горячих р-ров образуются одиночные кристаллы ромбич. формы с размером до 100 м. Морфологич. особенности одиночных кристаллов пластинчатого строения для полипропилена зависят от типа р-рителя, из которого проводилась кристаллизация. Электронографич. данные показывают, что цепи в кристаллах обладают складчатой конформацией.

**5P16.** Изучение тонкой молекулярной структуры ориентированных гидратцеллюлозных волокон. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Козлер М. «Вы-

сокомолекул. соединения», 1960, 2, № 7, 1031—1038 (рез. англ.).—Для выяснения характера распределения межмолекулярных связей в трех типах кордных гидратцеллюлозных волокон использован метод измерения плотности волокон в сухом и влажном состоянии, а также определены парц. теплоты смачивания, из которых вычислены дифференциальные теплоты. Получены зависимости кажущейся плотности волокон от содержания в них влаги и истинные плотности волокон, отнесенные к сухой навеске и найденные расчетным путем. В случае соответствия значений кажущейся плотности результатам аддитивного расчета значения истинной плотности должны быть независимыми от содержания влаги в волокне. Однако по мере увеличения содержания влаги значения истинной плотности непрерывно увеличиваются. Это позволяет сделать вывод об изменении структуры волокон в процессе сорбции, связанном, очевидно, с переходом от стеклообразного состояния к более равновесному, отвечающему большей плотности упаковки. Характер процесса сорбции также различен и зависит от кол-ва поглощенной воды. В области небольших привесов воды сорбция связана с изменениями структуры волокна, а при больших привесах вода проникает только в пустоты, не меняя структуры волокна. Эти данные соответствуют характеру изменения дифференциальных теплот смачивания. Полученные на разных типах волокон данные позволяют сделать вывод об однородности волокон в смысле распределения межмолекулярных связей по их энергиям. Наиболее жесткое волокно состоит из большого числа сильных связей и малого числа слабых. Наиболее прочное волокно имеет наибольшую однородность по распределению связей. Основной причиной стеклования волокон является их неоднородность по числу и прочности связей.

**5P17.** Кинетика кристаллизации полиэтилендегидролизата. Zámorský Zdeněk, Jusko Gustav. Kinetika krystalizace polyethylendehydroslizanu. «Chem. průmysl», 1960, 10, № 9, 492—495 (чешск.; рез. русск., англ.).—Изучена кинетика кристаллизации полиэтилендегидролизата при  $t$ -рах 140—180°. Константа  $k$  в уравнении Аврами достигает значения  $10^{-4}$ — $10^{-8}$ .

**5P18.** О термохимической оценке структурных свойств полимерных материалов. Геллер Б. Э. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1466—1469 (рез. англ.).—Для характеристики плотности мол. упаковки в полимерных материалах предложено определять интенсивность теплового потока, возникающего при набухании и растворении полимера. Эта величина определяется из угла наклона начальной части кривой кол-во тепла — время и названа коэф. тепловыделения ( $G$ ). Изучена кинетика тепловыделения и определены значения  $G$  волокон из полиакрилонитрила (I) и перхлорвинила (II), подвергнутых вытягиванию, а также терморелаксированных в среде горячего воздуха и острого пара под давлением. Для сравнения исследована термикинетика растворения пересоединенных и высушенных под вакуумом при 20° I и II. Растворение I проводили в диметилформамиде, а II — в циклогексане. Установлено, что скорость тепловыделения при растворении полимеров, подвергнутых сушке при повышенной  $t$ -ре, замедляется. С увеличением степени вытяжки значение  $G$  уменьшается. Повышение  $t$ -ры терморелаксации волокон также обуславливает уменьшение  $G$ .

**5P19.** Проблемы, связанные с прочностью полимеров. Мацубара Кийёси. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 441—447 (японск.).

**5P20.** Механическая прочность полимеров с точки зрения структурной теории. Камамару Киссу «Кобунси», 1960, 9, № 7, 448—457 (японск.).

**5P21.** Специфика прочности полимеров. Огава Акиа. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 458—461 (японск.).

5P22. Прочность полимеров с точки зрения физической химии. Симаноути Такэхико. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 462—464 (японск.)

5P23. Эластичность и прочность полимеров. Накагава Цурутaro. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 465—468 (японск.)

5P24. Явления разрушения полимеров. Ито Хейхатиро. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 469—473 (японск.)

5P25. Прочность полимеров к динамическим нагрузкам. Кавада Кодзо. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 474—479 (японск.)

5P26. Сопротивление полимеров напряжениям сдвига. Ито Кацухико. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 480—484 (японск.)

5P27. Кристаллизация полимеров и прочность. Уэмацу Ититаро. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 485—488 (японск.)

5P28. Об образовании шейки в полимерах. Юмото Сакисукэ, Кавагути Тацуро. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 489—491 (японск.)

5P29. Изучение структуры полимеров с помощью облучения и вопросы прочности. Синовара Канъити, Касивабара Хисадзи. «Кобунси», 1960, 9, № 7, 492—495 (японск.)

5P30. Хрупкий разрыв полимеров в высокоэластичном состоянии. Патрикеев Г. А., Гусаров Б. Г., Коноплев В. И. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 9, 1438—1439 (рез. англ.).—Установлено, что при испытании образцов резин в надрезе при больших скоростях нагружения происходит заметное уменьшение сопротивления раздиранию при некоторой  $t$ -ре выше  $t$ -ры стеклования. Это явление связывается с хрупким разрывом вследствие концентрации напряжений в устье надреза и увеличения скорости деформации в надрезе по сравнению с общей скоростью деформации, что приводит к локальному повышению  $t$ -ры стеклования Ю. Л. ЗР31. Механизм процесса прядения волокна из расплава полимеров. Часть II. Расширение при течении после выхода из фильеры прядильной машины. Ziabicki Andrzej, Kędzierska Krystyna. Mechanical aspects of fibre spinning process in molten polymers. Part II. Stream broadening after the exit from the channel of spinneret. «Kolloid-Z.», 1960, 171, № 2, 111—119 (англ., рез. нем.).—Изучали явление расширения диаметра волокна сразу после выхода из капиллярного канала прядильной машины на образцах расплавленного полиакрилонитрила, полистирола и полиэтилентерефталата при различных диаметрах капилляра и  $t$ -рах расплава. В процессе эксперимента поддерживали постоянную величину произведения линейной скорости, поперечного сечения потока и плотности. Установлено, что расширение увеличивается со средней скоростью внутри канала и со средним градиентом скорости в поперечном сечении канала и уменьшается с увеличением  $t$ -ры расплава и длины капилляра. Наблюдаемые явления аналогичны обнаруженным в случае волокнообразования из полимерных р-ров. Механизм образования уширения зависит как от эластичности при немасквелловской релаксации, так и от эффекта дезориентации, однако колич. соотношения между процессами не установлены. Процесс образования волокна состоит из четырех этапов: течение через капилляр, где происходит ориентация молекул, уширение после выхода из канала, связанное с сокращением и дезориентацией, вытягивание полимерного волокна, сопровождающееся ориентацией макромолекул, и ход твердого сформированного волокна без деформации. Часть I см. РЖХим, 1961, 2P82. Ю. Панов

5P32. Электрические свойства систем, состоящих из полимеров и металлов. Левина С. Д., Лобанова К. П., Платэ Н. А. «Докл. АН СССР», 1960, 132, № 5, 1140—1143.—Исследованы электрич. свойства композиций (КМ), в которых частицы металла («полупроводниковое» бензолпропановое Fe, диаметр частиц  $\sim 0,1 \mu$ ) чер-

редуются с весьма тонкими прослойками полимеров, практически не проводящими тока. КМ готовили двумя методами: 1) введением готового полимера (полиизопрена, полистирола) и 2) полимеризацией мономеров (изопрена, стирола, метилметакрилата, акрилонитрила) с помощью вибропомола порошка Fe в среде мономера. Образцы прессовали под давлением 500—1000 атм. Электросопротивление КМ быстро растет с конц-ией полимера. Термо-з. д. с. ( $\alpha$ ) и постоянная Холла ( $R$ ) КМ с 20% резины (метод 1) имеют тот же знак, что  $\alpha$  и  $R$  полупроводников  $p$ -типа; энергия активации ( $\Delta E$ ) в интервале от  $-40$  до  $50^\circ$  составляет  $\sim 0,1$  эв. В КМ, полученных методом (2),  $\alpha$  и  $R$  имеют такой же знак, как и у полупроводников  $n$ -типа;  $\Delta E \approx 0,08$ — $0,12$  эв в интервале от  $-55$  до  $150^\circ$ . Авторы считают, что такое различие в свойствах КМ, полученных различными методами, свидетельствует о более равномерном распределении полимера в КМ, полученной методом (2), а также, возможно, о разных типах связей между поверхностью частиц металла и органич. в-вом. И. Магидсон

5P33.  $\gamma$ -Облучение виниловых мономеров. II. Инфракрасные спектры полимеризованного под действием облучения акрилонитрила. Arthur Jett C., Jr., Demint Robert J. High energy  $\gamma$ -irradiation of vinyl monomers. II. Infrared spectra of radiation-polymerized acrylonitrile. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, № 9, 1332 (англ.).—Изменение дозы облучения от источника  $Co^{60}$  при полимеризации акрилонитрила не приводит к заметным изменениям ИК-спектров, поскольку увеличение дозы повышает степень сшитости полимеров, но не приводит к возникновению новых связей. Увеличения интенсивности уже имеющихся связей почти незаметно. Поэтому не имеется корреляции между физ.-хим. данными и данными ИК-спектроскопии. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 15, 64071. Ю. Панов

5P34. Синтез и свойства поливинилового спирта, модифицированного 1,2-диоксипропаном. Ogata Sakae, Inagaki Hiroshi, Hayashi Koichiro, Okamura Seizo. «Kobunshi Kagaku, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 177, 52—56 (японск.; рез. англ.).—Изучена растворимость и набухание в воде поливинилового спирта (I), модифицированного 1,2-диоксипропаном. Для получения I сополимеризовали при  $70^\circ$  смесь винилкарбоната (II) и винилацетата (III) в различных соотношениях в этилацетате в присутствии  $d$ -аза- $b$ -ис-изобутиронитрила; полученные сополимеры (содержание II—III в сополимере от 57,4—42,6 до 2,8—97,2%) омывали нагреванием ( $40$ — $50^\circ$ , 5 час.) в виде 4%-ного р-ра в смеси ацетона с метанолом (2:1) с  $1/2$  моля NaOH (насыщ. водн. р-р) и затем нагреванием ( $60$ — $70^\circ$ , 2 часа) водн. р-ра образовавшегося полимера с эквивалентным кол-вом NaOH; полученный I промывали метанолом и высушивали при  $40^\circ/1$  мм. По мере увеличения содержания 1,2-диоксипропановых звеньев в I растворимость полимера и набухание его в воде резко возрастают по сравнению с растворимостью и набуханием в воде поливинилового спирта. На кривой  $k'$  Хаджинса — мол.% звеньев 1,2-диоксипропана имеется максимум при содержании 1,2-оксипропановых звеньев  $\sim 20\%$ . На основании изучения ИК-спектров I установлено, что при содержании 1,2-диоксипропановых звеньев в I более определенного предела максимум на полосе кристаллизации исчезает. Л. Я.

5P35. О полимеризации циклических эфиров. Eatham A. M. Some aspects of the polymerization of cyclic ethers. «Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.», 1960, 2, № 1, 18—50 (англ.).—Обзор современного состояния вопроса по механизму  $p$ -ции в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта, катализаторов стереоспецифич. полимеризации, щел.-зем. металлов и др. Библ. 42 назв. И. М.

5P36. К вопросу о восстановлении четыреххлористого титана посредством алюминийалкилов и о катали-

тический  
ризации  
ку дзас  
Industr.  
(японск.)  
новлеви  
скорост  
талитич  
изопрен  
( $C_2H_5$ )  
образов  
становл  
как пр  
чением  
меньше  
ную а  
шая к  
компле  
мериза  
нию т  
5P37  
ристок  
ва в  
химии  
196.—Г  
полиме  
зоила,  
Проце  
под д  
При т  
радика  
9,6—13  
радика  
69,5%  
5P38  
с помо  
зохлр  
Тетра  
(трет-  
gosh  
Nippo  
Sec.),  
англ.)  
ускор  
иници  
смесь  
ризуе  
ствие  
текал  
Cr, со  
проте  
ной п  
 $C_4H_9$ )  
II.  
го пр  
петро  
пуле  
теля  
получ  
фени  
образ  
основ  
веса  
о том  
нем  
(IV).  
при  
твори  
лены  
III  
зауч  
лом,

тической активности продуктов реакции при полимеризации изопрена. Yamazaki Noboru. «Kōrō Kagaku Zasshi, Kogyo Kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.», 1960, 63, № 6, 1085—1088, А 60 (японск.; рез. англ.).—Исследовано восстановление  $TiCl_4$  посредством Al-алкилов. Установлено, что восстановление с помощью  $(C_2H_5)_3Al$  протекает с большей скоростью, чем восстановление диэтилхлоридом Al. Катализатор, изученный при полимеризации изопрена в р-ре *n*-гексана в присутствии  $TiCl_4$  и  $(C_2H_5)_3Al$ , оказался наиболее высокой с точки зрения образования *цис*-1,4-звеньев при низкой степени восстановления. Системы  $TiCl_3$  и  $(C_2H_5)_3Al$  или  $(C_2H_5)_2AlCl$  как правило отличались низкой активностью, за исключением тех случаев, когда соотношение Al:Ti было меньше 0,1.  $(C_2H_5)_3AlCl_2$  показал значительную кативную активность. Анионная полимеризация, приводящая к получению *цис*-1,4-полиизопрена, вызывается комплексом типа  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ ; катионная полимеризация, напротив, приводит в основном к образованию *транс*-1,4-полимера. Н. Мотовилова

5P37. Изучение термо- и фотополимеризации хлористого винила с помощью меченых перекисей. Рауваев Г. А., Петухов Г. Г., Додонов В. А. «Тр. по химии и хим. технол. [Горький]», 1960, вып. 2, 193—196.—Приведены результаты изучения термо- и фотополимеризации хлористого винила с перекисью бензоила, меченной ( $C^{14}$ ) в карбоксильной группе и ядре. Процесс инициирования в изучаемых условиях идет под действием бензоатных и фенильных радикалов. При термополимеризации доля участия бензоатных радикалов составляет 87—90,4%, фенильных радикалов 9,6—13%. При фотополимеризации кол-во бензоатных радикалов, входящих в полимер, составляет в среднем 69,5%, а фенильных 30,5%. Резюме авторов

5P38. Полимеризация ненасыщенных соединений с помощью дибензолхрома. I. Влияние добавки дибензолхрома на радикальную полимеризацию стирола. II. Тетра-(*трет*-бутилат) хрома. III. Взаимодействие тетра-(*трет*-бутилата) хрома со спиртами. Yamazaki Hiroshi, Nagihara Nobue. «Nihon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.», 1960, 81, № 5, 819—824, A58—A59 (японск., рез. англ.).—I. Добавка дибензолхрома (I) при 50, 70 и 90° ускоряет радикальную полимеризацию стирола (II) [инициатор — ди-*трет*-бутилперекись (III)]. Например, смесь 2 см<sup>3</sup> II, 0,04 г I и 0,084 г III в бензоле полимеризуется на 20% в течение 50 час. при 50°. В отсутствие I реакция в аналогичных условиях почти не протекала. Поскольку из системы выделено соединение Cr, содержащее группы *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, предполагается протекание следующей окислительно-восстановительной реакции III и I:  $Cr^0 + x(трет-C_4H_9O)_2 \rightarrow Cr(O-трет-C_4H_9)_x + x трет-C_4H_9O$ .

II. Исследовано строение соединения Cr, полученного при взаимодействии I с III. Р-р I в бензоле (или петролейном эфире) нагревали с III в запаянной ампуле при 90° в течение 20 час. После удаления р-рителя и сублимации остатка при пониженном давлении получены голубые кристаллы, содержащие примесь дифенила. Дифенил был удален из кристаллов путем образования аддукта с 2,4,7-тринитрофлуореноном. На основании элементарного анализа, определения мол. веса и магнитных измерений ( $\mu_B = 2,88$ ) сделан вывод о том, что исследуемое в-во является новым соединением  $Cr^{4+}$ , а именно тетра-(*трет*-бутилатом) хрома (IV). Т-ра плавления IV равна 37—38°, а т. кип. 105° при 10 мм рт. ст. IV чувствителен к влаге и O<sub>2</sub> и растворим в большинстве органич. р-рителей. Представлены ИК-спектры IV.

III. Для приготовления алкогалатов Cr нового типа изучена *транс*-этерификация IV со спиртами (метанол, этанол, *n*-бутанол, изопропиловым спиртом

и циклогексанолом). Реакции с первич. спиртами проведены при ~20°, со вторичными — при 70°. Во всех случаях образовывались твердые в-ва, являющиеся по составу триалкогалатами Cr. Для взаимодействия IV с метанолом предложен следующий механизм реакции: 1)  $Cr(O-трет-C_4H_9)_4 + 4CH_3OH \rightarrow [Cr(OCH_3)_4] + 4трет-C_4H_9OH$ , 2)  $[Cr(OCH_3)_4] \rightarrow Cr(OCH_3)_3 + CH_3O$ , 3)  $CH_3O \rightarrow \frac{1}{2}CH_2O + \frac{1}{2}CH_3OH$ . Наличие радикалов как промежуточных продуктов доказывается тем, что метилакрилат полимеризуется в этих реакционных системах. Полимеризация проведена в бензоле или *n*-гептане при —20, 0 и 70°. Реакционная способность спиртов при их взаимодействии с IV, определенная по скорости полимеризации метилакрилата в системе, уменьшается в ряду: метанол > *n*-бутанол, этанол > циклогексанол, изопропиловый спирт.

По резюме авторов  
5P39. Об использовании энергии ионизирующих излучений в процессе сополимеризации трифторхлорэтилена с различными мономерами. Фокин А. В., Волкова Е. В., Сорокин А. Д. «Ж. Всес. хим. о-ва (бывш. Хим. наука и пром-сть)», 1960, 5, № 1, 120.—Исследована возможность радиационной сополимеризации (СП) трифторхлорэтилена (I) с различными перфторированными и частично фторированными олефинами (винилиденфторидом, перфторпропиленом, тетрафторэтиленом), а также с окисью этилена. СП I с  $CH_2=CF_2$  проводили при мощности дозы 14—16 рентген в секунду, при дозе 2—3 млн. рентгенов и молярном отношении I к  $CH_2=CF_2$  от 3:1 до 1:3. Радиационно-хим. выход 3—5 тыс. молекул на 100 эв. В аналогичных условиях получены сополимеры I с  $CF_3CF=CF_2$ , I с  $CF_2=CF_2$  и полимер винилиденфторида. Под действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  получен сополимер I с окисью этилена в виде твердого, аморфного, неоднородного в-ва белого цвета. На основании проведенных исследований установлено, что под действием ионизирующих излучений СП I с  $CF_2=CF_2$ ,  $CH_2=CF_2$ ,  $C_2F_6$  и  $C_2H_5O$  происходит по радикально-цепному механизму. Э. Тукачинская

5P40. Сополимеризация 2-винилфурфурала с винилиденхлоридом. Определение констант сополимеризации. Kamenár S., Šimek L., Regensbogenová E. Kopolymerizácia 2-vinylfurfuru s vinylidénchloridom stanovovanie kopolymerizačných parametrov. «Chem. zvesti», 1960, 14, № 8, 581—589 (словацк.; рез. русск., нем.).—Исследована сополимеризация 2-винилфурфурала и винилиденхлорида. Вычислены константы сополимеризации  $r_1 = 11,7 \pm 0,07$  и  $r_2 = 0,15 \pm 0,014$ . Из резюме авторов  
5P41. Сополимеризация растительных масел с циклопентадиеном. Bisschop A. P. Copolymerisatie van natuurlijke oliën met cyclopentadien. «Verfkronek», 1960, 33, № 6, 230—232. Discuss., 232—233 (гол.).—См. РЖХим, 1960, № 22, 91100.

5P42. Изменение потенциала при эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициируемой окислительно-восстановительной системой. Turska Eligia, Kroh Jerzy, Wiśniewski Jerzy. O zmianach potencjału w czasie polimeryzacji emulsyjnej metakrylanu metylu w układzie redoks. «Zesz. nauk. Politechn. łódz.», 1960, № 28, 27—40 (польск.; рез. нем.).—Более подробное изложение части работы, относящейся к полимеризации метилметакрилата, доложенной на международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Москве в 1960 г. П. Хомиковский

5P43. Изучение полимерных поверхностноактивных веществ. III. Полимеризация винилацетата в алкилхлоридном растворе. Konishi Hikaru, Ishizuka Tetsuo. «Kobunshi Kagaku, Chem. High Polym.», 1960, 17, № 179, 169—174 (японск.; рез. англ.).—Полимеризация винилацетата проводилась при использовании в качестве р-рителей додецилхлорида и гексадецилхлорида и инициатора — перекиси бензоила. Степень конверсии < 70%. Значение степени полимери-



зации образующегося продукта изменяется в зависимости от условий полимеризации и типа алкилхлорида, но во всех случаях не превышает 60. Сообщение II см. РЖХим, 1961, 2P129. Из резюме авторов

**5P44. Идентификация частиц при суспензионной полимеризации.** Metz E. H. Particle identity point in suspension polymerization. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 9, 374 (англ.).—Стирол, содержащий перекись бензоила, полимеризовали при 95° в водной суспензии частиц бесцветного и окрашенного полистирола при перемешивании. Если кол-во добавленных перед полимеризацией частиц отвечает общей глубине превращения мономера в 50%, то по окончании р-ции распределение частиц по цвету практически полностью сохраняется таким же, как и в исходной системе. Это показывает, что при глубине превращения от 50% и выше полимеризация протекает только в предварительно введенных частицах. При полимеризации в присутствии 25% частиц доля частиц в конечном продукте, сохранивших свой цвет, составляет около половины от общего их числа и, следовательно, в этих условиях приблизительно половина частиц образуется из капель мономера. П. Хомиковский

**5P45. Стереоспецифическая полимеризация стирола.** Burnett G. M., Tait P. J. T. Stereospecific polymerization of styrene. «Polymer», 1960, 1, № 2, 151—162 (англ.).—Исследована кинетика полимеризации стирола (I) на катализаторе, образованном из  $\alpha\text{-TiCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  или  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ , в гептане при 60°. Скорость полимеризации после некоторого установившегося периода постоянна и пропорциональна конц-ям  $\text{TiCl}_3$  и I (при конц-ях последнего ниже 3,6 моль/л.—[P]) и не зависит от соотношения  $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_3$  при его изменении от 0,26 до 9,6. Суммарная энергия активации равна 9,4 ккал/моль. Из исследованных алюминийорганич. соединений наиболее эффективен  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  как в отношении скорости р-ции, так и в отношении регулярности полученного полимера (до 90% изотактич. фракции). А. Арест-Якубович

**5P46. О кинетике образования привитых сополимеров.** Sebban-Danon J. Quelques aspects de la cinétique de formation des copolymères greffés. В сб. «Международ. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 3. М., 1960, 177—183 (франц.; рез. русск., англ.).—Исследовано образование привитых сополимеров (СП) стирола (I) на полиизобутилене (II) при облучении  $\gamma$ -лучами р-ров II в I (РЖХим, 1959, № 13, 48346). II образует первоначально гомогенный р-р в I; затем происходит разделение на две фазы: нижнюю фазу (НФ), прозрачную, и верхнюю фазу (ВФ), латексообразную. Это явление связано с образованием полистирола (III), несовместимого с II. Привитой СП, образующийся за счет II, концентрируется в ВФ. СП с длинными привитыми цепями несовместим с II. В результате разделения на две фазы («макроосаждение») часть I, содержащегося в НФ, выводится из р-ции сополимеризации и дает только III. Кинетику р-ции сополимеризации определяют процессы, протекающие в ВФ. При малых интенсивностях облучения I и конц-ях II скорость сополимеризации пропорциональна I, где  $\alpha = 0,8$ . При больших I и конц-ях II  $\alpha = 0,5$ . Этот факт объясняется возрастанием скорости обрыва за счет коалесценции растущих цепей привитого СП. Нормальная кинетика р-ции образования привитых СП осуществляется при больших I и при высоких конц-ях II. Полагают, что аналогично может быть объяснено замедляющее действие полиэтилена на термич. полимеризацию I, каучука на полимеризацию метилметакрилата и т. п. В. Щекин

**5P47. Синтез привитых сополимеров с помощью малых доз облучения.** Dobo J., Somogyi M., Kiss L. Synthesis of graft copolymers by small doses of irradiation. «Large Radiat. Sources Ind. Vol. 1. Vienna»,

1960, 423—431 (англ.; рез. франц., русск., исп.).—Исследовалась прививка метилметакрилата (I) к строла (II) на пленках полиэтилена, иницированная малыми дозами рентгеновского излучения. Применение малых доз при периодич. облучении позволяет избежать побочных эффектов деструкции или сшивки исходного полимера. В случае I наблюдался сильный автокаталитич. эффект, отличный, однако, от геля-эффекта, потому что скорость прививки намного (в  $10^4$  раз) превышает скорость гомополимеризации. Это видно хотя бы из того, что при увеличении веса пленки за счет прививки в 64 раза в отмываемом мономере содержится всего 3% полиметилметакрилата. По-видимому, автоускорение р-ции связано с интенсивным разветвлением уже образовавшихся боковых цепей; поэтому скорость прививки в момент t зависит от суммы кол-в исходного полиэтилена и наращенных к этому времени ветвей. При прочих равных условиях максимум эффективности прививки наблюдается при 25°. Падение общей скорости прививки выше этой т-ры связано с повышением скоростью обрыва и передачи цепи на мономер. Добавки инициаторов редокс-полимеризации увеличивают выход привитого полимера. Привитые пленки обладают аномальной способностью к обратному набуханию, сопровождающемуся увеличением веса более чем в 100 раз. Прививка II происходит с несравненно меньшими скоростями, ввиду радиационной стабильности системы сопряженных двойных связей в II. Добавки спиртов или этилацетата несколько увеличивают скорость прививки, поскольку эти в-ва понижают защитный эффект II. Напротив,  $\text{CCl}_4$  и хлороформ понижают выход, действуя как обычные агенты передачи цепи. С. Френкель

**5P48. Сшивание пластифицированного полиметилметакрилата под действием ионизирующего излучения.** Pinner S. H., Wycherley V. The crosslinking of plasticized poly(methylmethacrylate) by ionizing radiation. «J. Appl. Polymer Sci.», 1960, 3, № 9, 338—342 (англ.; рез. нем., франц.).—Пленки полиметилметакрилата (I), пластифицированного диалкиловым эфиром себацдиновой к-ты (II), облучали при комнатной т-ре электроном с энергией 2 Мэв. Действие излучения на образец определяли по изменению плотности (РЖХим, 1956, № 11, 31616), растворимости, т-ры перехода (РЖХим, 1959, № 4, 14092) и уменьшению конц-ии аллильных групп в образце. Полуколичественно показано, что радиационный выход (РВ) деструкции пластифицированного I составляет около 44% от РВ для чистого I. Радикалы I, образующиеся при облучении, являются центрами полимеризации II. РВ полимеризации II в образце совпадает с РВ для чистого II. После завершения полимеризации II дальнейшее облучение вызывает деструкцию сегментов молекул I. В. Дудоров

**5P49. Хлорирование фенолальдегидных смол.** Rabek T. I., Kosmidar J. Chlorination of phenolaldehyde resins. В сб. «Международ. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960. Секц. 3. М., 1960, 27—33 (англ.; рез. русск., франц.).—Изучалась возможность модификации фенол- и крезолформальдегидных смол путем хлорирования. Хлорированию подвергались термопластичные смолы типа новолаков, а также резиты. В качестве хлорирующего агента применяли хлористый сульфур в присутствии катализаторов радикального типа (перекись бензоила, динитрил азотомасляной к-ты) в кол-ве 0,01 моль на 1 моль смолы. Р-ция проводилась при т. кип. р-рителей (бензол, диоксан, хлороформ — р-рители, в которых набухают резиты). Аликати. Cl определяли посредством спиртового р-ра КОН или сплавлением с анилином; общий Cl — сжиганием в кислороде. Независимо от кол-ва хлористого сульфурла замещение происходит не только в метильной группе, но и в ароматич. кольце (показано на модельном соединении — диоксидиметилди-

фенилмет-  
ствии ген-  
ружено. I  
реантам)  
данные п

5P50.  
ской тем-  
Sidney  
temperatures  
261—268  
дуктов де-  
винилиде-  
лиз прод-  
мосфере  
рений ук-  
пов прод-  
исследов-  
данные  
деструкци-  
до 440° с-  
но для  
политри-  
5P51.

Strauss  
Sci.), 19  
нем.).—  
личных  
давлени-  
пиленом  
лимеров  
ных поз-  
кает по-  
вления  
1 атома  
отклона  
Предпо-  
чивает  
цессе Д  
5P52.

ления и  
скопии.  
чение б  
вны. ч  
R. E.,  
oxidatio  
Experim  
dehyde  
Polyme  
франц.  
устано-  
деструк-  
результ-  
ванных  
случае  
вом св  
времен  
200° эт  
мелам  
Д мел  
чивает  
сирую  
групп  
бутокс  
и —N  
Част

ция п  
лено,  
атака  
чинае  
ускор  
окисл  
групп  
групп  
45 Х

фенилметане). Способности к отверждению в присутствии гексаметилентетрамина для поволоков не обнаружено. Разложения новолаков (в противоположность резинам) при хлорировании не происходит. Приведены данные по содержанию общего и подвижного Cl.

Н. Мотовилова

**5P50.** Термическая деструкция полимеров при высокой температуре. Madorsky Samuel L., Straus Sidney. Thermal degradation of polymers at high temperatures. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1959, A63, № 3, 261—268 (англ.).—Изучалась термич. стабильность продуктов деструкции полимеров стирола, акрилонитрила, винилиденфторида и тривинилбензола при 850°. Анализ продуктов возгонки при пиролизе в вакууме в атмосфере гелия с помощью масс-спектрометрич. измерений указывает на увеличение числа различных типов продуктов распада при повышении т-ры. Для исследованных полимеров приводятся сравнительные данные их термостабильности и скорости термич. деструкции. Энергии активации в области т-р от 218 до 440° составляют 48, 31 и 73 ккал/моль соответственно для поливинилиденфторида, полиакриламида и политривинилбензола.

Из резюме автора

**5P51.** Пиролиз полиолефинов. Wall Leo A., Straus Sidney. Pyrolysis of polyolefins. *J. Polymer Sci.*, 1960, 44, № 144, 313—323 (англ.; рез. франц., нем.).—Исследовалась термич. деструкция (Д) различных полимеров: полиэтиленов высокого и низкого давления, полипропиленов, сополимеров этилена с пропиленом, бутиленом и пентеном-1, полимеров и сополимеров, синтезированных из диазоалканов. Д линейных полимеров, в отличие от разветвленных, протекает по закону случая. Чем больше степень разветвления (при условии, что боковая цепь содержит более 1 атома С), тем больше скорость Д и тем больше она отклоняется от теории деградации по закону случая. Предполагается, что разветвленность полимера увеличивает внутримолекулярную передачу водорода в процессе Д за счет межмолекулярной.

Резюме автора

**5P52.** Изучение термической деструкции и окисления полиамидов с помощью инфракрасной спектроскопии. Часть I. Экспериментальная техника и изучение бутилированных формамидов меламина и мочевины. Часть II. Полибензил. Lady J. H., Adams R. E., Kesse I. A study of thermal degradation and oxidation of polymers by infrared spectroscopy. Part I. Experimental technique and butylated melamine formaldehyde and urea formaldehyde. II. Polybenzyl. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1960, 3, № 7, 65—70; 71—76 (англ.; рез. франц., нем.).—**Часть I.** Описана экспериментальная установка для исследования окислительной термодеструкции методом ИК-спектроскопии. Приведены результаты исследования деструкции (Д) бутилированных формамидов меламина и мочевины. В первом случае слабая П наблюдается при т-ре 140° с разрывом связей —С—О— и потерей буюксигруппы. Одновременно идет образование —ОН и —NH-групп. При 200° этот процесс идет очень быстро и начинается Д меламина кольца. При 300° происходит быстрая Д меламина кольца, и полимер полностью улетучивается. В случае мочевины быстрее всего деструктируются связи —С—Н и —С—О—С— или эфирные группы, что, возможно, обуславливается отщеплением буюксигрупп. Значительно медленнее идет Д амидных и —NH-групп. Д быстро заканчивается при 250°.

**Часть II.** Проводилась окислительная термодеструкция полибензила в интервале т-р 100—200°. Установлено, что первичной стадией в процессе Д является атака кислородом метиленовых мостиков. Процесс начинается с заметной скоростью уже при 150° и сильно ускоряется при 200°. Вначале метиленовые группы окисляются в кетогруппы (~30% всех метиленовых групп) и гидроксильные (20%), а затем оставшиеся группы окисляются в ангидридные и эфирные. Таким

образом установлено, что наиболее слабым местом к окислению являются метиленовые связи.

**Ю. Панов**  
**5P53.** Влияние загрязнений на пиролиз полиамидов. Straus Sidney, Wall Leo A. Influence of impurities on the pyrolysis of polyamides. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1959, A63, № 3, 269—273 (англ.).—Изучались влияние сушки и очистки от воды и остатков инициатора полимеризации на термич. деструкцию (Д) поликапролактама при т-ре 355°. Образцы выщелачивали, дегидратировали абс. этанолом и последовательно сушили различными способами. Показано, что очистка приводит к уменьшению скорости разрушения образцов и выделения CO<sub>2</sub>, увеличивает предэкспоненциальный множитель с 10<sup>7</sup> до 10<sup>10</sup>, а энергию активации с 34 до 43 ккал/моль. Поведение Д очищ. полимеров как капролактама, так и других амидов является примером статистич. Д линейных полимеров.

**Ю. П.**  
**5P54.** Механизм действия антиокислителей при стабилизации углеводородных систем. Shelton J. Reid. Mechanism of antioxidant action in the stabilization of hydrocarbon systems. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1959, 2, № 6, 345—350 (англ.; рез. франц., нем.).—Рассмотрен механизм действия противокислителей (ПО), заключающийся в обрыве реакционных цепей. Начальная стадия обрыва цепи при ингибированном окислении состоит в отрыве перекисным радикалом атома Н от ПО с образованием более стабильного радикала ПО, который затем рекомбинирует с другим свободным радикалом. При этом ограничивается также образование перекисей. На основании этого механизма выведено ур-ние для скорости поглощения O<sub>2</sub>, хорошо согласующееся с опытными данными. Предложенный механизм подтверждается наличием водородного изотопного эффекта при действии аминов и фенолов на окисление бутадиевстирольного каучука.

**А. Ревзин**  
**5P55.** О распаде макромолекул, фотосенсибилизированных 3,4-бензопиреном. Mönig H., Krieger H. Über den mit 3,4-Benzpyren photosensibilisierten Abbau von Makromolekülen. *Z. Naturforsch.*, 1960, 15b, № 5, 333—334 (нем.).—Изучали фотосенсибилизированное 3,4-бензопиреном (20 мг/л) расщепление полиметилметакрилата (I) (0,36 г/л) в р-ре C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> под действием облучения с  $\lambda > 2950 \text{ Å}$  при ~20°. В опытах определяли изменение экстинкции и уд. вязкости  $\eta$  (уд.) I в зависимости от времени облучения, при интенсивности 2,3 · 10<sup>4</sup> эрг/см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>. С увеличением времени облучения значение экстинкции проходит через максимум, после которого скорость уменьшения  $\eta$  (уд.) I падает, т. е. уменьшается скорость разложения I. Аналогичные результаты получены при облучении смеси с добавкой перекиси бензола (200 мг/л). Максим. значение экстинкции в этом случае достигалось быстрее. Проведены опыты с предварительным пропусканием через смесь O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>. Изменение уд. вязкости при последующем облучении наблюдалось только в первом случае.

В. Никольский

**5P56.** Анализ продуктов деструкции полиэфиров. Bohdanecky M., Sternschuss A. L'analyse des polyesters reticules. (Résumé). В сб. «Международ. симпозиум по макромолеку. химии», Москва, 1960. Секц. 1. М., 1960, 72—73 (франц., русск., англ.).—Продукты сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом деструктировали едким кали; освобождающиеся фумаровую и маленовую к-ты определяли полярографически. Деструкция проводилась также в среде гликоля в течение 4—6 час.; продукты деструкции анилизировали титрованием карбоксильных групп. Полученные результаты расходятся с данными полярографич. анализа. Это различие связано с присоединением спирта к двойной связи фумаровой к-ты.

По резюме автора  
**5P57.** Некоторые вопросы теории и практики образования полиамидов. Шпитальный А. С., Шпитальный М. А., Харит Я. А. «Ж. прикл. химии»,

1960, 33, № 9, 2108—2112.—На основании данных авторов и литературных данных рассмотрен характер р-ции гидролитич. полимеризации капролактама при его взаимодействии с адипиновой, янтарной и др. к-тами и аминами. Сделан вывод, что активаторы превращения капролактама в полиамид можно разделить на две группы: вызывающие протекание только р-ции полимеризационного характера (органич. к-ты и основания и щелочные агенты) и способствующие протеканию р-ции как полимеризации, так и поликонденсации (вода, аминокислоты). Ю. Липатов

5P58. О механизме полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии воды. III. Дополнения к предыдущему сообщению. Введение поправки на изменение объема. Heikens D., Hermans P. H. On the mechanism of polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of water. III. Supplementary remarks on a previous paper. «Introduction of volume correction. » J. Polymer Sci., 1960, 44, № 144, 429—436 (англ.; рез. франц., нем.).—Установлена необходимость введения поправок в вычисленные ранее значения константы скорости р-ции полимеризации капролактама (I) в присутствии небольших кол-в воды. Опыты проводились при 221.8° в запаянных ампулах с градуированной верхней частью, в которые помещали смесь расплавленного I и  $H_2O$  в отношении 0,4185 и 0,067. На основании ур-ния, связывающего содержание I и уд. объем ( $V_s$ ), и эксперим. данных найдены уд. парц. объемы воды, I и полимера и показано, что изменение объема в процессе полимеризации достигает 9%. Погрешность составляет  $\pm 0,5\%$ . На основании значений  $V_s$  на любой стадии р-ции можно выразить конц-ии всех реагирующих в-в в молях на 1 л, что более целесообразно, чем выражать их в молях на 1 кг. Сообщение II см. РЖХим., 1959, № 8, 30033. Н. Мотовилова

5P59. Синтез и полимеризация непредельных соединений рядов пиридина и хинолина. Котон М. М. В сб. «Химия, технол. и применение производн. пиридина и хинолина. Рига, АН ЛатвССР», 1960, 119—125.—Обзор. Библ. 39 назв. О. Ив

5P60. Иницирование тригалондметилрадикалами реакций полимеризации и 1,1-присоединения к олефинам, изучение механизма синтеза. Müller Eugen, Kiedaisch Wolfgang. Auslösung der Polymerisation bzw. der 1:1-Addition bei Olefinen durch Trihalogenmethyl-Radikale, ein Beitrag zum Mechanismus der Wurtzischen Synthese. «Liebigs Ann. Chem.», 1960, 632, № 1—3, 28—37 (нем.).—Реакции полимеризации тщательно очищ. стирола (I) и акрилонитрила (II), иницированные добавками смеси  $CCl_4$  (или  $CCl_3Br$ ) с порошками различных тяжелых металлов или карбониллов Fe и Ni, проводились при  $\sim 20^\circ$  в атмосфере  $N_2$  при непрерывном встряхивании в течение 8—30 дней. Образующиеся полимеры осаждали при добавлении к реакционной смеси  $CH_3OH$ . Предполагают, что иницирование осуществлялось  $CCl_3$ -радикалами, образующимися при взаимодействии  $CCl_3Br$  (или  $CCl_4$ ) с металлом. В присутствии скелетного Fe (или Ni) выход полимеров из I равен 100%, мол. вес (MB), определенный вискозиметрически, равен 12 000—22 000. С порошками Ag и пиррофорного Fe выходы полимеров составляют: из I 41—50% (MB 38 000—48 000), из II 50%, из II в р-ре диметилформамида 100%. Металлы Cu, Ag, Au в коллоидном состоянии ингибируют указанные р-ции полимеризации. Моногалогенидные соединения (этилбромид и др.) реагируют с металлами очень медленно и непригодны для иницирования полимеризации I и II. При взаимодействии бутадиена (III), октена (IV), винилхлорида (V) и циклогексена (VI) с  $CCl_3Br$  + Ni(CO), и I и III с  $CCl_3Br$  + Ag были получены продукты 1,1-присоединения соответственно с выходами: в случае III 68%, IV 63%, V 75%, VI 23%, I 22%, III 17%. Р-ция проводилась при  $\sim 20^\circ$  в атмосфере  $N_2$  при перемешивании. При термич. разложе-

нии фенилсеребра, фенилмеди и метилмеди радикалы не образовывались и полимеризация не наблюдалась. При взаимодействии  $CCl_4$  с Ag (порошок) при  $\sim 20^\circ$  наблюдалось выделение  $C_2Cl_6$ . При облучении УФ-светом эмульсии водн.  $Fe(CO_2Cl_3)_3$  и I выделялись  $C_2Cl_6$  и  $CO_2$  и наблюдалось значительное образование полимеров (до 57%). При этом соль  $Fe(CO_2Cl_3)_3$  количественно переходила в  $Fe(CO_2Cl_3)_2$ . Без облучения или при облучении в отсутствие солей Fe образование полимеров было незначительным (менее 3%). Во всех изученных случаях смесь порошка металла с  $CCl_4$  или  $CCl_3Br$  иницировала только полимеризацию, протекающую при участии свободных радикалов. Полимеризация изобутилена и винилового эфира указанными соединениями не иницируется. В зависимости от условий р-ции, характера взятого металла и алкилгалогенида, образование димера при синтезах Вюрца может происходить либо непосредственно через первично образованные свободные радикалы:  $RX + Me \rightarrow R + MeX$  (X — атом галоида) (1) и  $2R \rightarrow RR$  (2), либо через стадию образования металлоорганич. соединения с участием вторичных свободных радикалов. В этом случае за стадий (1) следуют стадии:  $R + Me \rightarrow MeR$  (3) и  $RMe + RX \rightarrow 2R + MeX$  (4) и далее (2). Р. Калинин

5P61. Новейшие методы полимеризации. Geo Geoffrey. Newer methods of polymerization. «Plast. Inst. Trans. and J.», 1960, 28, № 75, 89—96. Discuss. 96—97 (англ.).—Обзор. Библ. 22 назв. О. Ив

5P62. Образование полиэтилентерефталата путем перестерификации. I. Равновесие поликонденсации. II. Кинетика обратимой поликонденсации в расплаве. III. Кинетика реакций перераспределения. Challa G. The formation of polyethylene terephthalate by ester interchange. I. The polycondensation equilibrium. II. The kinetics of reversible meltpolycondensation. III. The kinetics of the redistribution reaction. «Makromolekul. Chem.», 1960, 38, 105—122, 123—137; 138—146 (англ.; рез. нем.).—I. Исследованы условия, при которых достигается равновесие при поликонденсации в расплаве, приводящей к образованию полиэтилентерефталата различного мол. веса. Подробно описана методика определения состава равновесных продуктов р-ции хим. методом по анализу концевых групп и УФ-спектроскопией. Исходя из полученных данных, сделана оценка константы равновесия р-ции и установлено, что она мало зависит от т-ры, но значительно возрастает по мере протекания р-ции. Это свидетельствует об изменении реакционной способности функциональных групп с изменением степени завершенности р-ции. Установлено также, что содержание мономера в равновесных смесях превосходит теоретическое, соответствующее функции распределения Флори — Шульца. На этом основании сделано предположение, что в ходе р-ции происходит изменение реакционной способности только функциональных групп мономера. Из температурной зависимости константы равновесия вычислены значения энтропии и энтальпии активации.

II. Кинетика поликонденсации в расплаве изучена в отсутствие катализатора на примере получения полиэтилентерефталата при различных т-рах р-ции. Поскольку полное удаление гликоля из расплава невозможно, эксперимент проводили в условиях, при которых был возможен гликолиз образующегося полимера, что учитывалось при изучении кинетики. Установлено, что р-ция поликонденсации протекает как р-ция второго порядка с константой скорости  $k$ , а р-ция гликолиза — также как р-ция второго порядка с константой  $k'$ . Обе константы имеют одинаковую температурную зависимость с энергией активации 23 ккал/моль. Величина  $k$  увеличивается с глубиной р-ции, а  $k'$  остается постоянной. Это указывает на то, что все афирные связи одинаково чувствительны к гликолизу, а конечные группы имеют различную реакционную



способность. Сделано предположение, что изменение реакционной способности мономеров не связано со структурными энергетич. эффектами, а определяется низкой энтропией активации  $r$ -ции за счет того, что малые и подвижные молекулы мономера имеют большую подвижность в переходном состоянии, чем большие молекулы полимера.

III. Реакции перераспределения между концевыми группами и внутримолекулярными связями исследованы на примере низкомолекулярного полиэтилентерефталата, ис содержащего остаточного мономера. Предложен метод изучения кинетики  $r$ -ции перэтерификации и исследованы условия образования мономера при таких  $r$ -циях. Оценены константы скорости  $r$ -ции перэтерификации и вычислена энергия активации, равная 31 ккал/моль. Константы скорости  $r$ -ции сопоставлены с константами скорости обратимой поликонденсации. Показано, что при  $t$ -ре поликонденсации, равной 280°, процессы перэтерификации протекают быстрее, чем сама поликонденсация, что приводит к быстрому восстановлению нормального распределения по мол. весам, если оно отсутствовало в исходных продуктах.

Ю. Липатов

5Р63. Синтез конденсационных и аддитивных полимеров. IV. Синтез полиоксазалидонов и расщепление их колец. Oda Ryohei, Tokiura Shohei, Miyasu Akira, Okano Masaya. «Kobunshi Kagaku. Chem. High Polym.», 1960, 17, № 177, 72—76 (японск.; рез. англ.).—При нагревании (120—200°, 4—20 час.) смеси эквимольных кол-в диизоцианата (тетраметилендиизоцианата или  $n$ -фенилендиизоцианата) с эпоксиэпоксиолином (диглицидным эфиром бутандиола или гидрохинона) в присутствии 0,2—0,5% КJ или  $(C_2H_5)_4NBr$  образуются соответствующие полиоксазалидоны (ПО), выход 68—93%, т. разл. ~280°. ПО не растворимы в органич.  $r$ -рителях (сп., бэл., HCOOH), что объяснено наличием в ПО поперечных связей. При кипячении ПО с  $H_3PO_4$  (2—5 час.) с последующей обработкой 20%-ным NaOH (2 часа при охлаждении или 1 час при кипячении) (способ 1) или при кипячении ПО сперва с конц. HCl, содержащей 20%  $CH_2O$  (3 часа), затем с  $H_3PO_4$  (1—5 час.) и, наконец, с 20%-ным NaOH (1—3 часа) (способ 2) или при кипячении ПО со спиртом (2 часа), с HCl +  $CH_2O$  (3 часа), с  $H_3PO_4$  (1 час) и с 20%-ным NaOH (2 часа) (способ 3) проходит расщепление оксазалидоновых колец и образуются коннобменные смолы полииминового типа; выходы: 28—68% (по способу 1), 65—80% (по способу 2), 58—81% (по способу 3), обменная емкость смол, полученных способом 1, 0,5—1,3 мэкв, способом 2, 1,3—1,5 мэкв, способом 3, 2—3,3 мэкв. Сообщение III см. РЖХим, 1960, № 21, 87310.

Л. Яновская

5Р64. Получение линейных полимеров глицидиловых эфиров ненасыщенных кислот по механизму циклической полимеризации. Арбузова И. А., Ефремова В. Н. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 10, 1585—1587 (рез. англ.).—При полимеризации глицидилметакрилата в присутствии эфира трехфтористого бора и ингибитора радикальной полимеризации — гидрохинона получен линейный, растворимый в спирте, диоксане и ацетоне полимер, не содержащий глицидных групп,  $[\eta]$  0,057, мол. вес 818, содержание двойных связей 16%, степень циклизации 84%. Аналогично полимеризуется глицидилакрилат. Предложен механизм полимеризации глицидилметакрилата. Л. Ф.

5Р65. О гетероцепных полиэфирах. XXVII. Изучение некоторых закономерностей полиэтерификации, протекающей на границе раздела двух фаз. Коршак В. В., Виноградова С. В., Лебедева А. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 7, 977—983 (рез. англ.).—В продолжение работы в области межфазной полиэтерификации хлорангидрида изобутиленовой к-ты (I) с  $n$ ,  $n'$ -диоксидифенилпропаном (II) (см. сообщение XXVI, РЖХим, 1960, № 24, 99356) изучено влияние

соотношения исходных компонентов, кол-ва едкого натра и монофункциональных реакционноспособных  $v$ -хлористого бензола (III) и фенола (IV) — на выход и молекулярный вес полиэфира. При содержании NaOH в реакционной смеси в кол-ве, достаточном для полной нейтрации I (4:1), максим. величина приведенной вязкости ( $[\eta]$  1,20) достигается при соотношении II:I = 1,7; выход полиэфира 91,5% от теоретич. При эквимольном соотношении исходных  $v$ -в наибольшей вязкостью ( $[\eta]$  1,10) обладает полиэфир, полученный в присутствии небольшого избытка NaOH (0,2 моля) против необходимого для полного превращения II в соответствующий фенолят; выход полиэфира 97,0%. Дальнейшее увеличение содержания NaOH приводит к уменьшению выхода полимера и значительному снижению  $[\eta]$ , связанному с  $r$ -цией обрыва растущей цепи. Добавка в реакционную смесь III или IV снижает выход и, в особенности,  $[\eta]$  полиэфира вследствие взаимодействия их с исходным  $v$ -вом или растущей полимерной цепью.

О. Ив

5Р66. О гетероцепных полиэфирах. XXVIII. Изучение некоторых закономерностей полиэтерификации, протекающей на границе раздела фаз. Коршак В. В., Виноградова С. В., Лебедева А. С. «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 8, 1162—1166 (рез. англ.).—Проведено изучение влияния различных эмульгаторов и катализаторов на процесс межфазной полиэтерификации и показано, что наибольшие мол. веса получаются в случае полиэфиров, синтезированных с применением в качестве эмульгаторов некаль и мерзолята. Установлено, что при получении полиэфиров на основе хлорангидрида изобутиленовой к-ты применение эмульгаторов позволяет значительно расширить число возможных  $r$ -рителей хлорангидрида. Сообщение XXVII см. реф. 5Р65.

Ю. Липатов

5Р67. Полиэфиры. IX. Поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксид). Staffin Gerald D., Price Charles C. Polyethers. IX. Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 14, 3632—3634 (англ.).—Методом, описанным ранее опубликованной в работе (W. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 84, 2450, 1932), проведена полимеризация 4-бром-2,6-диметилфенола в присутствии щелочей в бензольном  $r$ -ре при воздействии УФ-облучения, а также с добавками в качестве катализаторов 1 мол.%  $PbO_2$  и  $K_3Fe(CN)_6$ .  $r$ -ция протекает в гетерогенной среде (так как используется водн.  $r$ -р щелочи) и идет, очевидно, на границе раздела фаз. Выход полимера в зависимости от условий проведения  $r$ -ции составляет от 27 до 76%;  $t$ -ра размягчения получаемого полимера лежит в пределах от 205 до 218°. Кинетика  $r$ -ции, протекающей в присутствии  $PbO_2$  и  $K_3Fe(CN)_6$  исследована при ~20°. Определены константы скорости  $r$ -ции. Для полученных полимеров после их фракционирования определены растворимости; в хлороформном  $r$ -ре исследованы УФ-спектры, сравненные со спектрами простых аналогов — 4-метоксидифенилового и 3-метоксидифенилового эфиров. Сделано предположение, что иницирование происходит за счет окисления, приводящего к образованию арилоксидрадикала. Дальнейший рост цепи протекает по схеме  $ArO\cdot + Br-C_6H_2(CH_3)_2-O\cdot \rightarrow ArO-C_6H_2(CH_3)_2-O\cdot + Br\cdot$  и приводит к образованию полимера строения  $Br-C_6H_2(CH_3)_2-O-(C_6H_2(CH_3)_2-O)_n-C_6H_2(CH_3)_2-OH$ . Попытки провести в тех же условиях полимеризацию 4-бром-2,6-ди- $t$ -бутилфенола, пентабромфенола и бромдуренола не дали положительных результатов. Сообщение VIII см. РЖХим, 1960, № 2, 7603.

Ю. Липатов

5Р68. Полидиметилполифенилсилоксаны. А. Андрианов К. А., Сунь Шу-мэнь, «Высокомолекул. соединения», 1960, 2, № 4, 554—557 (рез. англ.).—Для выяснения влияния структуры и хим. состава главной цепи полимерных молекул на термич. устойчивость полиорганосилоксанов изучены  $r$ -ция получения поли-

диметилполифенилсилоксанов (ПС), отличающихся друг от друга только числом дифункциональных диметилсилоксановых звеньев (Д) между трифункциональными фенилсилоксановыми звеньями (Г) в цепи, и определена термич. устойчивость образующихся продуктов. Для получения ПС заданной структуры сначала синтезируют методом гетерофункциональной конденсации диметилдихлорсилана с диметилдиэтоксисилоном соединения состава  $C_2H_5O[Si(CH_3)_2O]_n C_2H_5$  (I), где  $n = 2, 3$  и  $4$ , которые затем конденсируют с  $C_6H_5SiCl_3$  и получают соединения типа  $Cl_2(C_6H_5)SiO[Si(CH_3)_2O]_n SiCl_2C_6H_5$  (II); на 1 моль  $C_6H_5SiCl_3$  берут следующие кол-ва: I ( $n = 2$ ), 0,5, I ( $n = 3$ ) 0,33 и I ( $n = 4$ ) 0,25. Р-ция идет легко с выделением  $CH_3CH_2Cl$  (95–96% от теоретич.). Гидролиз толуольных р-ров II при добавлении определенного кол-ва  $H_2O$  (25–30°) дает  $C_6H_5(OH)_2SiO[Si(CH_3)_2O]_n Si(OH)_2C_6H_5$ , которые при нагревании образуют полимеры за счет взаимодействия OH-групп и возникновения связей  $=Si-O-Si=$ . Приготовлены полимеры структуры  $(-T-D-D-T-)$  (III),  $(-T-D-D-D-T-)$  (IV) и  $(-T-T-D-D-D-D-T-)$  (V). Нагревание пленок синтезированных ПС (толщина  $0,05 \pm 0,005$  мм) в течение 1000 час. при 200° не изменяет их эластичности, но вызывает потерю в весе (в %: III 4,81, IV 7,25, V 8,94) и изменение элементарного состава в сторону понижения содержания Si, C и H. ПС структуры III более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем ПС со структурами IV и V, т. е. с увеличением расстояния между звеньями T в главной цепи термостабильность понижается.

**5Р69.** Полимеры, содержащие германий. Колесников Г. С., Давыдова С. Л., Климентова Н. В. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960, Секц. I, М., 1960, 156–159 (рез. англ., франц.). Кратко изложены результаты полимеризации метакрилатриэтилгермана (т. кип.  $69-70^\circ/5$  мм,  $d_{20}^{20} 1,439$ ,  $n_D^{20} 1,4569$ ) в присутствии перекиси бензола или динитрила азобисмасляной к-ты и его сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом (см. РЖХим, 1961, № 1, 1Р95). Введение триэтилгермилльной группы повышает т. размягч. как полимера (вследствие более плотной его упаковки, обусловливаемой взаимодействием карбокситриэтилгермилльных групп между собой), так и сополимеров (в результате взаимодействия карбоксильных групп одной полимерной цепи с атомами Ge другой).

**5Р70.** Оловоорганические полимерные соединения. Шостаковский М. Ф., Калинин С. П., Котрелев В. Н., Кочкин Д. А., Кузнецова Г. И., Лайне Л. В., Борисова А. И., Борисенко В. В. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960, Секц. I, М., 1960, 160–166 (рез. англ.). См. РЖХим, 1960, № 2, 7566; № 12, 50679.

**5Р71.** Новые данные в области синтеза борфосфинных полимеров. Burg Anton B., Słota Peter J., Jr. New approaches to the phosphinoborane polymers. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 9, 2145–2148 (англ.). Предложены новые методы синтеза соединений типа  $(R_2PBH_2)_n$ , позволяющие избежать применения диалкилфосфинов. Исходными соединениями, согласно первому методу, являются хлористый диметилфосфинил (I) и  $NaBH_4$ , р-рителем служил диметоксидиэтиловый эфир, т-ра р-ции 175°, выход 52%. Замена I диэтилхлорфосфином (второй метод) позволила повысить выход до 70%. Третий метод основан на нагревании комплексов  $BH_3$  с аминфосфином  $(CH_3)_2NP(CH_3)_2$ ; побочным продуктом в последнем случае является неизвестное летучее соединение состава  $P_2(CH_3)_4$ . Полученные полимеры отличаются пластичностью и высокой термостойкостью; предполагают, что введение в сетчатую структуру полимера боргидрида групп основного характера снижает структурирование и создает условия, обеспечивающие термопластич-

ность. Термостойкость в связи с этим выше, чем у полимеров типа  $(BH)_x$ .

**5Р72.** Синтез и исследование полиамидомочевин. Федотова О. Я., Мао Бин-цзюань. «Высокомолекуляр. соединения», 1960, 2, № 8, 1255–1260 (рез. англ.). При р-ции диизоцианатов с  $N,N'$ -замещенными полиадами ( $N,N'$ -диэтил-,  $N,N'$ -дипропил-,  $N,N'$ -дибутил-адами) образуются линейные плавкие полимеры — полиамидомочевины, — имеющие концевые группы  $NH_2$  и  $COOH$ . Предложена схема р-ции и приведены данные по выходам продуктов, их мол. весам и свойствам полимеров в зависимости от условий их получения. Установлено, что р-ция полиамидов с диизоцианатами происходит как по иминной группе, так и по концевой карбоксильной группе с образованием полиамидомочевин, мол. вес которых в 4–5 раз превышает мол. вес исходных полиамидов. Р-ция может протекать как в расплаве, так и в р-ре при умеренных т-рах. Скорость р-ции в р-рителе зависит от природы р-рителя и конц-ии р-ра. Получаемые полиамидомочевины являются более монодисперсными по сравнению с исходными полиадами.

**5Р73.** Свойства смешанных фурфурол-формальдегидных фенолопластов. Mikes J. A. On the behaviour of mixed furfural-formaldehyde phenoplasts. В сб. «Междунар. симпозиум по макромолек. химии», Москва, 1960, Секц. I, М., 1960, 218–227 (англ.; рез. русск., франц.). Описан синтез смешанных фурфурол-формальдегидных фенолопластов путем конденсации различных гомологов фенола со смесями фурфурола и формальдегида. Смолы с однородной структурой были получены путем конденсации и отверждения гомогенной смеси фурфурольной и формальдегидной смол, предварительно конденсированных до стадии А. Скорость отверждения смеси смол была значительно выше, чем для составляющих ее смол. Одним из преимуществ новых смол является их повышенная ударная прочность; формовочные порошки на основе новых смол отличаются хорошей текучестью в первые секунды после закрытия формы, что дает возможность точно воспроизвести сложные конфигурации. Частичная замена формальдегида фурфуролом позволяет расширить сырьевую базу при производстве смол.

**5Р74.** Изучение полимеризации эпоксидных полимеров методом измерения электрического сопротивления. Warfield R. W., Petree M. C. A study of the polymerization of epoxide polymers by electrical resistivity techniques. «Polymer», 1960, 1, № 2, 178–184 (англ.). С помощью измерений уд. объемного электрич. сопротивления исследовали изотермич. блочную полимеризацию эпоксида (марка Ероп 828) (I) с 12,6% м-фенилендиамина при т-рах 44, 55, 63 и 80° и с 37% малеинового ангидрида при т-рах 90, 104, 120 и 135°, а также температурную зависимость сопротивления I и сополимера 60% эпоксида ERL-2795 (подобного I) и 40% длинноцепного жирнокислотного полиамида типа Versamid-125 в интервале  $1/T$  ( $^\circ K$ ) от 2,2 до  $3,4 \cdot 10^{-3}$ . Подробно детали установки для измерения  $\rho$  описаны ранее (см. РЖХим, 1958, № 18, 63319). Установлено, что метод измерения  $\rho$  может быть с успехом применен 1) для изучения отверждения термореактивных полимеров (в том числе после желатинизации) без использования сложного оборудования, 2) для определения скорости полимеризации и 3) для определения степени конверсии. Этим методом могут быть также исследованы затвердевание полимерных систем, температурные зависимости  $\rho$  жидких и твердых полимеров, т-ры стеклования и деструкция термореактивных полимеров. Авторы подчеркивают, однако, что описанный метод сам по себе недостаточен и должен применяться только в комбинации с другими методами (т. е. после соответствующей градуировки).

**5Р75.** Химический синтез полисахаридов. (Автореферат). Михель Ф. В сб. «Междунар. симпозиум по

макромолек. химии, Москва», 1960. Секц. 1. М., 1960, 150—151 (русс., англ., франц.).—Краткое резюме доклада с изложением ранее опубликованных работ автора.

Г. Зарубинский  
5P76. Изучение химического строения агара-агара. XXII. Частичный метанолит метилированной агарозы из *Gelidium amansii*. Araki Choji, Hirase Susumu. Studies on the chemical constitution of agar-agar. XXII. Partial methanolysis of methylated agarose of *gelidium amansii*. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1960, 33, № 5, 597—600 (англ.).—С целью доказательства строения агарозы как полисахарида, состоящего из единиц 4-β-D-галактопиранозил-3:6-ангидро-α-L-галактопиранозы, проведен частичный метанолит метилированной агарозы, полученной ранее (РЖХИМ, 1960, № 23, 95137). Метилированную агарозу кипятили в 0,5%-ном р-ре HCl в CH<sub>3</sub>OH, нейтрализовали Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и упаривали до сиропа. Сироп обрабатывали 0,2 н. р-ром Ba(OH)<sub>2</sub> для омыления сложноэфирных групп, избыток щелочи нейтрализовали CO<sub>2</sub>. В эфирном р-ре кислоту фракционно осаждали в виде Ba-солей. Из нейтр. части (7,2 г) хроматографией на активированном угле-целите, вымывая водн. спиртом, соответственно нарастающим конц-ия этанола выделяли: диметилацеталь-2-метил-3:6-ангидро-L-галактозу (I), 2-метил-3:6-ангидро-L-метилгалактопиранозид (II), 2,4,6-триметил-D-метилгалактопиранозид (III), 2,4,6-триметил-β-D-галактопиранозид (1 → 4)-диметилацеталь-2-метил-3:6-ангидро-L-галактозу (IV), выход 4,2 г, т. пл. 88—89°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -25,2° (с 1,19, вода), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -41,9° (с 1,05, метанол), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -46,7° (с 1,07, хлф.), 2,4,6-триметил-β-D-галактопиранозид (1 → 4)-2-метил-3:6-ангидро-β-L-метилгалактопиранозид (V), выход 1,2 г, т. пл. 143—144°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +41,7° (с 1,15, вода); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +23,6° (с 1,10, метанол), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +35,4° (с 1,13, хлф.). Из 1,5 г IV после кипячения с 3%-ным р-ром HCl в CH<sub>3</sub>OH и нейтр-ции выделили смесь I, II и III, выход 1,3 г, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +51,0° (с 1,0, вода). Из сиропа после кипячения его с 0,02 н. щавелевой к-той, экстракцией — гексаном при 50° получили III в виде аномерной смеси, выход 0,5 г, т. пл. 44—60°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +81,6° (с 0,38, вода). Сироп после экстракции растворяли в ацетоне и фильтровали. Из фильтрата выделяли 2-метил-3:6-ангидро-L-галактозу (идентифицирована в виде 2-метил-3:6-ангидро-L-галактоновой к-ты). При метилировании CH<sub>3</sub>J — Ag<sub>2</sub>O из 1 г IV, получили 1 г диметилацеталь гексаметилагаробиозы, при действии на который 3%-ным р-ром HCl в CH<sub>3</sub>OH (24 часа) с последующей хроматографией получили диметилацеталь 2,5-диметил-3:6-ангидро-L-галактозы (идентифицирован в виде соответствующей к-ты) и 2,3,4,6-тетраметил-α-β-D-метилгалактозид. Из 0,2 г V при кипячении в 3%-ном р-ре HCl в CH<sub>3</sub>OH с хроматографией на активированном угле-целите получили IV, выход 0,14 г. Метилированием V CH<sub>3</sub>J — Ag<sub>2</sub>O получили пентаметил-β-метилагаробиозид. Тетраметилагаробиозу в виде стекла получали из IV и из V кипячением с 0,02 н. р-ром щавелевой к-ты, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> от -15,1 до -15,8° (с 0,86—0,64, вода). Авторы считают, что получение IV и V с хорошим общим выходом показывает, что остатки агаробиозы в молекуле агарозы из *Gelidium amansii* соединены 1 → 3'-связями.

Г. Зарубинский  
5P77. Влияние пиранового цикла на кислотный гидролиз целлюлозы. Иванов В. И., Ленишина Н. Я., Иванова В. С. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1960, № 6, 1136—1138.—С целью изучения устойчивости в кислой среде апетальных связей в молекуле целлюлозы (I), содержащей фрагменты с разомкнутым пирановым циклом между C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub>, проведено сравнительное исследование I, диальдегид-I (II) с 11% СНО-групп, дикарбоник-I (III) с 10% COOH-групп и диспирт-I (IV). Устойчивость образцов определяли по изменению веса после гидролиза 1 н. HCl при 20° (24 часа) и при 98° (2 часа). Скорость кислотного гидролиза убывает в ряду IV > III > II, хотя различие между ними незна-

чительно. Устойчивость I значительно выше. Предположено, что неустойчивость производных I в основном зависит от размыкания пиранового цикла. Влияние функциональных групп в разомкнутом пирановом цикле в общем виде согласуется с инициальным эффектом, так, IV с менее отрицательной CH<sub>2</sub>OH-группой гидролизуется быстрее, чем II и III. Меньшая устойчивость III по сравнению с II объясняется понижением электроотрицательности COOH-группы вследствие перехода в лактонную форму и подавления в кислой среде их диссоциации. Предложен возможный механизм гидролиза рассмотренных соединений с разомкнутыми пирановыми циклами.

Г. Зарубинский  
5P78. Полисахариды из стенок клеток *Candida albicans*: глюкан, маннан и хитин. Bishop C. T., Blank F., Gardner P. E. The cell wall polysaccharides of *Candida albicans*: glucan, mannan, and chitin. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 869—881 (англ.).—После инкубации патогенных дрожжей *C. albicans* культуральную жидкость нагревали при 121° в течение 20 мин., клетки отделяли центрифугированием, высушивали и размалывали. Петр. эфиром экстрагировали липиды, трипсином расщепляли протенины. Экстракцией 3%-ным р-ром NaOH, диализом и осаждением этанолом выделяли полисахариды (ПС), не содержащие азота. Электрофорезом на бумаге ПС в р-ре 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> показано, что ПС состоит в основном из глюкана (Г) и маннана (М) в соотношении 1,00:0,61—0,67 (здесь и далее соотношения даны в молях). Это подтверждено хроматографией продуктов гидролиза ПС в 1 н. HCl (37°, 16 час.), при которой были идентифицированы глюкоза и манноза в соотношении 1,00:0,50. Многократным фракционированием медных комплексов ПС разделили на Г и М, которые идентифицировали методом электрофореза на бумаге. Для Г найдено: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -30 ± 2° (с 1,0, 1 н. NaOH), после гидролиза [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +53 ± 2° (с 2,0, 1 н. HCl). Для М найдено: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +78 ± 2° (с 1,1, вода), после гидролиза [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +13 ± 2° (с 2,0, 1 н. HCl). Степень полимеризации для Г и М соответственно 32 ± 2 и 41 ± 2. Полностью метилированный Г гидролизуют HCOOH; хроматографически обнаружены 2,3,4,6-тетраметил-, 2,3,4-триметил-, 2,4-диметил-, и 2-метил-D-глюкоза в соотношении 7:13:6:1 и следы 2,4,6-триметил-D-глюкозы. Аналогично, из метилированного М получили 2,3,4,6-тетраметил-, 3,4,6-триметил- и 3,4-диметил-D-маннозу в соотношении 1,65:1,00:1,90. Предполагают, что Г сильно разветвлен и глюкозные остатки в нем соединены β-1—3 = и β-4—6 = связями, причем последние составляют 73%. М также имеет разветвленную структуру, где относительно короткие цепи с α-1—2-связями соединены α-1—6-связями. Данные по окислению HJO<sub>4</sub> согласуются с предложенными структурами. Г и М отличаются по своему строению от аналогичных полисахаридов, выделенных из ряда других дрожжей. Выделен также хитин с выходом 6,05%; идентифицирован по дифракции рентгеновских лучей.

Г. Зарубинский  
5P79. Полисахариды из зеленой водоросли *Caulerpa filiformis*. Часть II. Глюкан амиллопектинового типа. Mackie I. M., Percival Elizabeth. Polysaccharides from the green seaweed *Caulerpa filiformis*. Part II. A glucan of amylopectin type. «J. Chem. Soc.», 1960, June, 2381—2384 (англ.).—Из 12 г полисахарида, выделенного описанным методом (см. часть I, РЖХИМ, 1959, № 22, 78681) получили комплекс с р-ром 0,6 M борной к-ты. Добавлением водн. 0,1 н. р-ра основания цетил-триметиламмония и 0,5 н. р-ра NaOH получили осадок; из фильтрата этанолом осаждали глюкан (Г), выход 3,9 г, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +154° (с 1,0, вода), состоит только из глюкозы. 3 г Г метилировали трижды в жидком аммиаке Na + CH<sub>3</sub>J, выход триметилглюкана 1,6 г, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +200° (с 1,0, хлф.). Среднемольской молекулярный вес, измеренный методом изотермич. дистилляции, соответствует степени полимеризации 76. Кипячением с HCl + CH<sub>3</sub>OH



получили метилированный метилгликозид, который гидролизовали водн. р-ром HCl и из гидролизата хроматографически выделяли 2,3,4,6-тетраметилглюкозу, 2,3,6-триметилглюкозу, 2,3-диметилглюкозу и смесь 2,6- и 3,6-диметилглюкоз в соотношении 1:22:1:1. Смесь, возможно, образуется за счет частичного деметилирования. Предполагают, что Г является полисахаридом, в котором глюкозные единицы соединены связями  $\alpha-1 \rightarrow 4'$  и  $1 \rightarrow 6$ . Предложенное строение подтверждено результатами окисления периодатом и избирательного энзиматич. расщепления Г амилазой и изоамилазой.

**5P80. Строение глюкоманна из черной сосны.** (Pinus Banksiana, Lamb). Bishop C. T., Cooper F. P. Constitution of a glucomannan from jack pine (Pinus banksiana, Lamb). «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 6, 793—804 (англ.).—После экстракции водой из древесины черной сосны арабогалактана и последующей делигнификации древесины последовательно экстрагировали 10 и 17%-ными р-рами и КОН и 24%-ным р-ром КОН, содержащим 4%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; вытяжки нейтрализовали  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , диализовали и лиофилизовали. Фракционированием медных комплексов, полученных из экстрактов в 10 и 17%-ном КОН выделили глюкоманнан (ГМ),  $[\alpha]_D^{20} -26^\circ$  (с 1%, 1 н. NaOH) с примесью ксилана. Экстракция 24%-ным КОН получен чистый ГМ. Гидролиз последнего 1 н. HCl (97°, 12 час.) с последующей хроматографией на бумаге дал маннозу (I), глюкозу (II) и галактозу (III) в молярном соотношении 49:17:2. Ацетат ГМ исчерпывающе метилировался. Содержание метоксильных групп 42,2%, OH-группы отсутствуют (по ИК-спектру). После гидролиза метилированного ГМ муравьиной к-той и кипячения с 5% р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с помощью газо-жидкостной хроматографии выделяли: 2,3,4,6-тетраметил- $\alpha$ -D-метилгликозид (2,8 моля), 2,3,4,6-тетраметил- $\alpha$ - и  $\beta$ -D-метилгалактозид (1 моль), 2,3,6-триметил- $\alpha$ -D- и 2,3,6-триметил- $\beta$ -D-метилглюкозид (15,3 моля) и 2,3,6-триметил- $\alpha$ -D-метилманнозид (52 моля). Предполагают, что ГМ является линейным полисахаридом со степенью полимеризации 18—21, в котором остатки I и II соединены преимущественно  $\beta-1 \rightarrow 4$  связями; конечными группами являются остатки III. Единственно возможными точками разветвления являются  $\text{C}_6$ , что показано выделением эритрита и глицерина из гидролизата продукта, полученного восстановлением окисленного периодатом ГМ. Соотношение тетра- и триметилловых эфиров в гидролизате метилированного ГМ (17,7:1) находится в соответствии со степенью полимеризации, найденной соответственно по выделению HCOOH при окислении периодатом и по соотношению эритрита и глицерина (20,8:1). Авторы сравнивают полученные данные с результатами исследований структуры ГМ из других аналогичных пород древесины. Г. Зарубинский

**5P81. Распределение замещающих групп в частично метилированном ксилане.** Croon Ingemar, Timell T. E. Distribution of substituents in a partially methylated xylan. «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, 82, № 13, 3416—3418 (англ.).—Исследована относительная реакционная способность в р-ции метилирования OH-групп у  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  ксилана (I), выделенного из  $\alpha$ -аспарта и состоящего из  $\beta$ -D-ксилопиранозных остатков, соединенных связью 1,4 и имеющих одну ветвь на молекулу у  $\text{C}_2$ -атома. Действием на I диметилсульфата получены два частично замещ. O-метилксилана (II), содержащих 0,62 и 1,55 метоксильных групп на ангидроглюкозный остаток. При разделении продуктов кислотного гидролиза II на угольной хроматографии, колонке и электрофорезом на бумаге выделены следующие сахара: D-ксилоза, 2- и 3-O-метил-D-ксилоза, 2,3-ди-O-метил-D-ксилоза. Получено хорошее соответствие между найденным и вычисленным молярным процентным составом частично метилированных ксиланов при допущении, что отношение констант скоростей р-ции метилирования OH-

групп у  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  равно 2,5:1 и что реактивность OH-групп у  $\text{C}_3$  повышается в 2 раза после замещения соседней OH-группы у  $\text{C}_2$ . Предполагают, что основная причина малой реактивности OH-группы у  $\text{C}_3$  в ксилане заключается в ее низкой константе диссоциации, что отчасти может быть объяснено индуктивным эффектом алкоксип-иона у  $\text{C}_2$ .

**5P82. Распределение заместителей в частично метилированном 4-метилглюкуроноксилане.** Croon Ingemar, Timell T. E. Distribution of substituents in a partially methylated 4-O-methylglucuronoxylan. «Canad. J. Chem.», 1960, 38, № 5, 720—723 (англ.).—4-Метилглюкуроноксилан, выделенный из голоцеллюлозы белой березы, растворяли в 24%-ном р-ре КОН (в атмосфере азота) и метилировали диметилсульфатом. Из частично метилированного продукта (содержание метоксильных групп 26,6%) кипячением с 2%-ным р-ром HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$  получали гликозиды, которые хроматографически разделяли на нейтр. и кислотную фракции. Последнюю восстанавливали LiAlH<sub>4</sub> в тетрагидрофуране. Обе фракции затем гидролизовали. При хроматографии на активированном угле-целите из гидролизата нейтр. фракции выделили (в мол. %): D-ксилозу (10,6, I), 3-метил-D-ксилозу (12,3, II), 2-метил-D-ксилозу (9,8) и 2,3-диметил-D-ксилозу (67,3). Гидролизат восстановленной фракции дал: I (7,8), II (39,5), 4-метил-D-ксилозу (5,9), 2,4-диметил-D-глюкозу (7,0), 3,4-диметил-D-глюкозу (3,4) и 2,3,4-триметил-D-глюкозу (36,4). Предполагали, что реакционная способность OH-групп у  $\text{C}_2$  выше, чем у  $\text{C}_3$  как в основной цепи ксилана, так и в боковых цепях, имеющих кислотные группы. Г. Зарубинский

**5P83. Исследование состава оболочки земляного ореха. Часть IV. Особенности строения гемцеллюлозы B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>.** Radhakrishnamurthy B., Srinivasan V. R. Studies on groundnut shells. Part IV. Structural features of hemicelluloses B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub>. «J. Sci. and Industr. Res.», 1960, BC19, № 6, C157—C158 (англ.).—Гемцеллюлоза (ГЦ) B<sub>2</sub> оболочка земляного ореха, состоящая из D-ксилозы, L-рамнозы, L-арабинозы и D-глюкуроновой к-ты в молярном соотношении 20:1:1:1, дает при метилировании и последующем гидролизе 2,3,4-триметил-L-рамнозу (I), 2,3,5-триметил-L-арабофуранозу (II), 2,3,4-триметил-D-ксилозу (III), 2,3-диметил-D-ксилозу (IV), 3-метил-D-ксилозу (V) и 2,3-диметил-D-глюкуроновую к-ту (VI) в молярном соотношении 1:1:1:18:2:1. Предполагают, что основная цепь ГЦ B<sub>2</sub> построена из 20 остатков D-ксилозы, соединенных связью 1,4, и содержит две боковые ветви — остатки рамнозы и D-глюкуроновой к-ты, связанные каждый в положении 2—1, причем последний в свою очередь связан с остатком арабинозы в положении 1—4. ГЦ C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> состоят из D-ксилозы, L-рамнозы, L-арабинозы, D-галактозы и D-глюкуроновой к-ты в молярном соотношении 13:1:1:1:1 и 11:1:1:1:1 соответственно. При гидролизе метилированных ГЦ выделены I, II, III, IV, V, VI и 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза в молярном соотношении 1:1:1:13:3:1:1 для ГЦ C<sub>1</sub> и 1:1:1:11:3:1:1 для ГЦ C<sub>2</sub>. Таким образом, цепь последних двух фракций ГЦ отличается наличием третьей боковой ветви — остатка галактозы, соединенного связью 2—1. Сходство строения всех исследованных фракций ГЦ, возможно, определяется общей для всех спецификой биосинтеза, что согласуется с современным взглядом на образование ГЦ путем трансгликозилиции из простых гликозидов. Часть III см. РЖХим, 1959, № 20, 73654. О. Ив

**См. также: Физика полимеров. Белки 5B214. Прибор для измерения светорассеяния 5E15. Текучесть 5П7. Структура 5П14. Термич. свойства 5П17. Остаточные напряжения 5П22. Вязкость 5П214. Белки 5C2, 5C118, 5C124, 5C126, 5C129. Химия полимеров. Полимеризация олефинов 5П11. Деструкция 5П305.**

## СИСТЕМА НУМЕРАЦИИ РЕФЕРАТОВ

С 1961 г. изменена система нумерации рефератов. Каждый раздел в каждом номере журнала имеет самостоятельную нумерацию. Перед порядковым номером реферата указывается номер журнала и буквенный индекс данного раздела (значения буквенных индексов см. «Содержание» на 2-й странице обложки).

Отдельному выпуску Биологическая химия присвоен индекс С.

## Примеры:

Номер 1A12 означает, что реферат находится в 1-м номере журнала, в разделе А (Общий раздел) и имеет порядковый номер 12.

Номер 12B125 означает, что реферат находится в 12-м номере журнала в разделе В (Физическая химия) и имеет порядковый номер 125.

Номер 4C1276 означает, что реферат находится в 4-м номере выпуска Биологическая химия (индекс «С») и имеет порядковый номер 1276.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

Абдулаев Г. В. 5B315  
Абдурашуева А. Р. 5Ж94  
Абсагауз И. М. 5M191, 5M249  
Аблава В. А. 5Ж78  
Абб Х. 5П429  
Аванян Н. Д. 5M8  
Аванян Т. Т. 5Д8  
Авдеевич О. А. 5Г133  
Агабалянц Г. Г. 5Н267, 5Н274  
Агбалян С. Г. 5Ж344, 5Ж345  
Аграповский И. Н. 5К53  
Агрономов А. Е. 5Ж124  
Адзанами Х. 5К395  
Азарашвили П. Б. 5Н278  
Азонуоская М. М. 5Ж78  
Азрилович С. С. 5Н228  
Азриельберг В. Н. 5К386  
Айрапетянц С. В. 5Б363  
Аксенов А. П. 5П343  
Акулов А. Н. 5И197  
Акута Т. 5П396  
Александров В. Н. 5Б330  
Александров Г. В. 5Г15  
Александров И. А. 5M205  
Александров Ю. А. 5Б416  
Алексеев Ю. А. 5M170  
Алексеева В. А. 5Д143  
Алексеева Е. В. 5Л439  
Алексеева И. А. 5Д173  
Алексеевский Н. Е. 5Б36  
Алесковский В. Б. 5Б64  
Алиев Б. Д. 5Б315  
Алиев Г. М. 5Б315  
Ализаде З. А. 5Л20  
Аликаев М. И. 5Б736  
Алтынов В. И. 5Б826  
Алумян Т. Е. 5M76  
Алибичия В. М. 5Ж50  
Алибичия О. Н. 5Л505  
Альберович М. А. 5Ж289  
Альтшулер А. Е. 5M187  
Алякринская Н. А. 5Н32  
Амадо Ф. 5К361  
Амадо Я. 5К218  
Амацу Х. 5П117

Амая А. 5К213

Амирова С. А. 5К25

Ампилов И. Е. 5Б803

Ангерт Л. Г. 5П338

Андо 5M61

Андо А. 5Л574

Андо Я. 5Л360

Андреева И. Н. 5П12

Андреева М. А. 5Ж135

Андреева С. М. 5Л439

Андреев Г. П. 5Н332

Андреев К. А. 5К75, 5Р68

Андреевский А. И. 5Б238

Аншкин Г. 5Б535

Анисимов А. Ф. 5M170

Анжинович Е. А. 5Г20

Анощенко И. П. 5И263, 5И265

Антонова Е. А. 5П335

Антонова Л. 5И441

Антошевский Р. 5Б460

Ануфриев Ю. П. 5Б20

Ануфриев Н. И. 5К105

Аони 5M103

Аонума С. 5Л445

Апоянц С. А. 5Н145

Аранедия О. И. 5К50

Арани Х. 5П369

Арбузова И. А. 5Р64

Арбузова С. К. 5Г81

Ардашев Б. И. 5Ж208

Арендариан А. П. 5Ж70

Ариес Т. 5Л103

Арисава С. 5И505

Арита Д. 5Л376

Аронов С. Г. 5М52

Аронян А. А. 5Ж345

Аронян Н. О. 5Н79

Артамонов П. А. 5Н354

Арутюнян Н. С. 5Н353

Архангельская А. П. 5И299

Архангельский Н. А. 5Н376

Архаров В. И. 5И181

Архипов М. И. 5Б489

Архипова З. В. 5П112

Асанов Э. П. 5И223

Асатурия А. Ш. 5И56

Астанковский Л. Ю. 5К445

Аставадзьян Б. Н. 5Г108

Афанасьева Г. В. 5Ж63, 5Ж64

Ашкинадзе Л. Д. 5Б281

## Б

Бабаев В. И. 5Н363

Бабаков А. А. 5И202

Бабин О. М. 5К58

Бакин А. Г. 5Б544

Бабино А. К. 5Б833

Бабушкин А. А. 5Б156

Баймаков А. Ю. 5К56

Байшева В. Г. 5Л269

Банев Н. Ф. 5Р15

Банши Ю. М. 5Б646

Банши Ю. И. Е. 5К75

Балабин И. Е. 5К75

Баладин А. А. 5Б652, 5Б664, 5Ж81

Баладина В. В. 5Б432

Балесин С. А. 5И264

Бальин Х. В. 5Л27

Бао Чи-мин 5П388

Барабанов В. Ф. 5Г176

Барамбойм Н. К. 5И328

Баранецкая Н. К. 5Б115

Баранов В. И. 5Б421, 5И396

Баранов В. Я. 5М164

Баранова Р. А. 5Б483

Барбакадзе Е. О. 5К376

Бардашова М. И. 5Ж97

Бардышев И. И. 5М9

Барзановский В. П. 5А32

Бариян Х. Г. 5И269

Барнан А. С. 5Б529

Барсегян И. Б. 5Н363

Барш К. Н. 5П319

Баршевский М. М. 5М185

Басина А. С. 5Б18

Баталин А. Х. 5Д6, 5Д106

Батанова А. М. 5К230

Бачурин П. И. 5Н280

Башаев В. Е. 5М317

Башилова А. 5Б17

Байр В. 5М69

Бегунова Р. Д. 5Н254

Безбородов М. 5А11

Безмоозин Э. С. 5М185

Безруков П. Л. 5Г118

Бейдин В. К. 5К151

Бейлар Д. 5В70

Бентуров А. Б. 5Г90

Белановский А. С. 5Б796

Белгородский М. Л. 5М50

Беликов В. Г. 5Л285

Белинская Ф. А. 5Б836

Беличная Р. М. 5П354

Белиня А. Г. 5И44, 5И51

Белокосов В. И. 5Б544

Беломестных И. П. 5Б652

Бельский Н. Ф. 5Ж154

Бельфери С. И. 5П190

Беллева В. С. 5Л30

Беляков Ю. И. 5Б617

Белякова З. В. 5Ж258

Бенин Г. С. 5Н310

Беннет А. 5М33

Берг В. А. 5Н260

Берго В. Г. 5К89

Берго В. Г. 5И83

Березин С. В. 5П328

Березинская Е. Г. 5Д136

Беридзе Г. И. 5Н249

Берлин А. А. 5П346

Берлович Э. В. 5Б452

Бертынь А. Ф. 5Е22

Бессарабов В. И. 5Н296

Бешнов М. Н. 5Н215

Бикова В. 5Н237

Биргер Г. 5А12

Биргер Г. К. 5П368

Биринбойм С. М. 5А9

Бирюнов Е. И. 5Б415

Блашкова Е. В. 5И181

Блинов Ю. И. 5П181

Блох Г. А. 5П330

Бляхман Е. М. 5Ж50

Бобров Е. Н. 5И233

Богатский А. В. 5Ж55

Богачев В. В. 5Г41

Богданов В. С. 5Б872

Богданов С. В. 5Ж145, 5Ж146

Богданова Л. П. 5Б28

Богданова О. К. 5Б652, 5Ж81

Богина Л. Л. 5П353

Богинский Р. М. 5Ж233

Богов С. Н. 5И356

Богомолов В. Н. 5Ж253

Богуславский Д. В. 5П311

Бойко В. И. 5И123

Бойцов Е. Н. 5Д178

Боков В. А. 5Е19

Бонштейн С. Я. 5И108

Бондырева А. И. 5Д134

Бокер М. 5М37

Болотин Я. С. 5М65

Большаков Г. И. 5М50

Большакова Г. Б. 5В10

Большуткин Д. Н. 5И279

Бондарева М. М. 5М191, 5М192

Бондарь А. Д. 5Б455

Бонч-Осмоловская Н. А. 5Б28

Борисевич Н. А. 5Б101, 5Б105

Борисенко В. В. 5Р70

Борискина В. И. 5Б864, 5Б865

Борисова А. И. 5Р70

Борисова Т. И. 5Б744

Боровин-Романов А. С. 5Б332

Бородушкина Х. П. 5И311

Бородянский В. П. 5Н144

Ботев Г. 5Н153

Боховин И. М. 5И209

Бочков А. Д. 5И44

Бояджиев Е. 5Н78

Бояджиев И. 5П394

Брагинский В. В. 5Б811, 5Б812

Брагинский Л. В. 5Г155

Бредялис А. Ю. 5М114

Брежнева Н. Е. 5Б800

Бреслер С. Е. 5Б817

Брежунино Ф. Ф. 5М41

Бриль Н. Е. 5М83

Бринос С. А. 5И323

Брозовский Д. И. 5П644

Брунс В. П. 5Б835, 5Л297

Брыкина А. С. 5Ж100

Брюнар Ж. 5М38

Брюханов В. А. 5Б827

Бубнов Н. Н. 5Б559

Бугай П. М. 5Ж233

Будников П. П. 5Ж25





- Дорфман М. Д. 5172  
Драчев С. М. 51299  
Дробляев Е. С. 51274  
Друблинц Э. Э. 51369  
Дружинина Е. П. 51223  
Дубинин В. Г. 51342  
Дубинин М. М. 51806  
Дубовская В. Н. 5134  
Дубровин А. В. 5136  
Ду Вань-ху 5168  
Дугачева Г. М. 51535  
Дудников А. Д. 51164  
Думанский А. В. 51854  
Дупав П. Т. 51330  
Дунин-Барковская Э. А. 51722  
Духанов Н. Н. 51209  
Дышко Т. В. 51141  
Дьячкова Л. Н. 51243  
Дюфрен 51401  
Дяткина М. Е. 51673  
Дятловская Ф. Г. 51296
- Е**  
Евдаков В. П. 51186  
Евсеев А. М. 51394,  
51474  
Евстратов В. Ф. 51344  
Егания А. Г. 51732,  
51733  
Егнаваров Г. М. 513  
Егоров А. И. 51817  
Егоров А. С. 51226  
Егоров Г. А. 51346  
Егоров Н. А. 51270  
Егоров Н. М. 51112  
Егорова К. В. 515  
Едлин Ф. 5138  
Евдаков В. И. 51124  
Елович С. Ю. 51818,  
51825  
Емлиннов А. С. 51455  
Евев Ст. 51394  
Евснеев Э. Х. 51317  
Еременко 51243  
Еременко В. Я. 51144  
Ерманова А. С. 51449  
Ерманова Н. М. 51297  
Ермилова Л. П. 51782  
Ермоленко Н. Ф. 51339  
Ермолин С. И. 51361  
Еру И. С. 5155  
Ершов Л. Д. 51380  
Есин В. О. 51357—  
51359  
Ефремова В. Н. 5164  
Егаммадгов Г. Я.
- Ж**  
Жаброва Г. М. 51317,  
51811, 51812  
Жаворонков Н. М.  
51440  
Жангадай Б. И. 5143  
Жарнова М. А. 51375  
Жиданова А. В. 51208  
Женбаев Ж. 5121  
Желов А. А. 51280  
Жемчужин Г. В. 51255  
Жигачева Л. П. 51293  
Жиданова Р. Г. 51303  
Жидкин Л. С. 51398  
Жидрева Н. А. 51126
- Жогина В. М. 51187  
Жуковская Е. Г. 51806  
Жуковский Н. Н. 5152  
Жулин А. П. 51299  
Жунина Л. А. 51304  
Жура С. К. 51318  
Жуховицкий А. А.  
51810, 51813, 51161
- З**  
Заботка А. И. 51656  
Завадовская Е. К. 51258,  
51284  
Заварицкая Т. А. 51111  
Завгородний Н. С.  
51360, 51384  
Загородняя Е. Ф. 51740  
Загоруйко А. Я. 51297,  
51299, 51300  
Загурский З. 5139  
Загулина З. А. 51393  
Зайна И. Г. 51369  
Зайна Н. И. 514  
Зайдель А. Н. 51451  
Зайдман В. М. 51354  
Зайцев В. М. 51404  
Зайцев И. К. 51161  
Закс П. Г. 51461  
Залеский В. Н. 51195  
Заминян А. А. 5142  
Заморев В. М. 51543  
Занивалов Н. П. 51783  
Зараконская А. И.  
51147  
Зарембо Г. В. 51336  
Заринский С. Х. 5143  
Заславский И. И. 51155  
Захарина О. С. 51254  
Захаркин Л. И. 51219  
Захарченко А. И. 5169  
Збандуто Л. И. 51134  
Звенигородский Г. З.  
5140  
Зверев Г. М. 51348  
Звиргада И. К. 51405  
Зейдель К. Г. 51326  
Зейтман В. М. 51351  
Зеленин Н. И. 51219  
Зелиман В. Л. 51592  
Зелинский В. В. 51126  
Земсков И. Ф. 51794  
Зенькевич А. Г. 51461  
Зильберман Е. Н. 51197  
Зильберштейн К. А.  
51158  
Зозуля В. Г. 51298  
Золотарев Г. К. 5121  
Золотов Ю. А. 5131  
Зубатова И. Н. 51259  
Зульфугаров З. Г. 51102  
Зурабин С. И. 51310  
Зыонг Чонг Бай 51421
- И**  
Ивама К. 51213  
Ивалага С. 51117  
Иванов А. А. 5120  
Иванов А. И. 51195,  
51196  
Иванов Б. Е. 51167  
Иванов Б. И. 51219,  
51359  
Иванов В. И. 5177  
Иванов Г. 51133
- Иванов Р. В. 51424  
Иванова В. С. 5177  
Иванова С. И. 51140  
Иванова Т. Н. 51381  
Игнатова Л. А. 51648  
Игонин Л. А. 51154  
Иевиньш А. Ф. 5117  
Измайлов В. А. 51125  
Измайлов Н. А. 51823,  
51824  
Изаюмов Б. Д. 51138  
Изаюмов Ю. А. 51336  
Инда 5186  
Индзия Н. 51373  
Индзями Ю. 51167  
Инада К. 51199, 51200  
Иканоз С. 51247  
Илиев П. 51176  
Иломет Т. 5148  
Ильин Л. А. 51397  
Ильин Н. С. 51320  
Ильченко Г. И. 51274  
Имагир 5161  
Имам К. 51360  
Иман Н. 51108  
Ингль 51434  
Инденом В. Л. 51355  
Ино С. 5172  
Инон Т. 51158  
Иноуз К. 51218  
Иноуз Г. 51553  
Иодко М. О. 51223,  
51284  
Ионина М. А. 51201  
Ионов В. И. 51516  
Ионов Н. И. 51617  
Иофа З. А. 51748, 51266  
Иоффе Я. А. 5185  
Иринков С. 5123  
Иродов М. В. 51353  
Исагулянц В. И. 5113,  
5183  
Исидата М. 51195  
Исидауна Н. 51164,  
51371  
Исидауна Х. К. 5177  
Исидауна 51412  
Исиава Т. 5184  
Исикура Х. 51499  
Исино Т. 51223  
Итимор 51412  
Итинский В. И. 5143  
Итирин К. 51359  
Ито 51235  
Ито 51448  
Ито К. 51574  
Ито К. 5126  
Ито С. 51445  
Ито Ф. 51202  
Ито Х. 5124  
Июни К. 5132
- П**  
Поноста П. 51197  
Поноста М. 51141  
Посида Д. 51158  
Посида Д. 51584  
Посида Ю. 51335  
Посидзава С. 5134  
Посинава 514  
Посинава Х. 51376  
Посимото К. 5163  
Посинага Т. 51164
- Иосифов М. 51401, 51412  
Иосифов И. 51426
- К**  
Кавагути Н. 51463  
Кавагути Т. 5128  
Кавада К. 5125  
Кавамура К. 51176  
Кавамура С. 51317  
Кавамура Т. 51213  
Кавасири С. 51453  
Кавасара Э. 51374  
Кага С. 51317  
Кагану 51700  
Каган М. Я. 51460  
Каганович Р. И. 51776  
Кагояма А. 51359  
Кадецац Б. М. 51811,  
51812  
Кадик А. А. 5142  
Каднин В. А. 51724  
Казан Т. С. 51339  
Казакова Л. П. 51190  
Казаннин О. Н. 51287  
Казанский Б. А. 51161,  
51179  
Казанский К. С. 51479  
Казаринова Н. Ф. 5163,  
5164  
Казарновский С. И.  
5117  
Казеева Е. В. 51130  
Казин Ю. В. 5115  
Казинина Л. А. 51170  
Казначей Б. Я. 51187  
Кан М. 5145  
Канто Ю. 51143  
Канабадзе В. М. 5159  
Калабина А. В. 5196—  
51101, 5173  
Калганов С. А. 51436  
Калдриния М. А. 51155  
Калинин И. П. 5175  
Калинин С. И. 51101  
Калинина И. Д. 51261  
Калинина С. П. 5170  
Калиниченко И. И.  
51134  
Калиничин Л. Ф. 5119  
Калманов А. А. 51151  
Калниньш А. 5110  
Кальпичев К. И. 5130  
Кальсада П. Н. 51413  
Калюжная П. Ф. 51182  
Калюжный В. А. 5175  
Камада Х. 51172  
Камай Г. 51266, 51267  
Камено Б. С. 5125  
Каменецкий В. Д. 5158  
Камиянаги Д. 51351  
Канадава 5139  
Канамару К. 5120  
Канатова Р. Ф. 51698  
Каная М. 51353  
Канетана 5159  
Кантепольский И. С.  
51378  
Канэно И. 51383  
Карабаш А. Г. 51539  
Карабодан И. 5129  
Караваева В. М. 5196  
Караваев Н. А. 5145  
Карамзин П. В. 5114
- Караетян Н. Г. 51310  
Карасин Э. М. 51477  
Караханов Р. А. 51154  
Каргин В. А. 5115  
Карпачев С. В. 51477  
Карпачева С. М. 51527  
Карпейский М. Я. 51375  
Карпенко И. К. 5134  
Карпенко Н. Б. 51514  
Карпман М. И. 51647  
Карпушева А. Г. 51851  
Карстенс Г. Э. 5136  
Картаченко П. К. 51271  
Карташов А. К. 51303,  
51305  
Карцев Г. Н. 51192  
Касавара Ф. 51329,  
51330  
Касан 51348  
Касаткина Н. Г. 512  
Касивабара Х. 5129  
Катагирю Ю. 51429  
Като К. 51334  
Като С. 51135  
Каторников Н. Д. 51374  
Кафиров М. И. 5175  
Кашпаш Ф. 51570  
Кадельсон С. И. 51290  
Кацобашвили Я. Р.  
5145  
Кацов Б. Е. 51137  
Кацуя С. 51384  
Качкурова И. Я. 51110  
Качмар Е. Г. 51416  
Качур Л. А. 51120  
Каширский В. Г. 5190  
Кашеева Т. В. 51135  
Кейсид Д. П. 51502  
Келер Э. К. 51514  
Кемпбелл М. 51320  
Кигель Т. Б. 5166  
Киланду М. 51345  
Киёмидзу Х. 51296  
Кинкава 51106  
Кикучи С. 51604  
Кикучи Ф. 51443  
Ким Т. Хва 51194  
Кимура 5198  
Кимура С. 51283  
Кимура Т. 51575  
Кимура Х. 5147  
Кимура Х. 51189  
Кинтеску Г. И. 51119  
Кириллов Л. М. 51432  
Кириллов Н. И. 51589  
Кириллов П. Л. 51490  
Кириллова Н. Е. 51589  
Киричкова Г. В. 51280  
Кириков В. В. 51103  
Киришкин Д. М. 5129  
Киселев В. П. 51442  
Киселев В. Ф. 51809  
Кислых В. И. 5188  
Кисторин Х. А. 51176  
Ките Г. 51153  
Китин В. И. 5113  
Китипова-Попова Л.  
51273  
Кишио С. М. 5185  
Клаузен Н. А. 51331  
Клебанов Г. С. 5178  
Клебанский А. Л. 5139  
Клейменов Б. В. 51233  
Клейнер Г. И. 51247



- Масленников А. С. 5Н121  
Маслов В. А. 5Н267  
Масолова Ф. А. 5А45  
Масубути 5Н65  
Масумян В. Я. 5М317  
Масе К. 5П273  
Матвеев К. И. 5Б440  
Матеев А. 5Н74, 5Н77  
Матерова Е. А. 5Б836  
Матидя 5К47  
Матисон Н. Ю. 5Л439  
Матусин Ю. Ю. 5К174  
Матусин Л. Н. 5К44  
Матусевич Е. 5Б562  
Матубара К. 5Р19  
Матубаян 5П398  
Матуда И. 5П429  
Матуи Х. 5Л542  
Матумия С. 5Л193  
Матумото А. 5П223  
Матумото С. 5П398  
Матую С. 5К198  
Матуо Ц. 5П426  
Матусима К. 5Н166  
Матухиса С. 5И367  
Машин К. П. 5К440  
Машнов А. Н. 5П646  
Маэнава К. 5Л441  
Маэсигэ С. 5Н159  
Мама М. 5Л429  
Медников В. Е. 5К31  
Медлин В. Н. 5Б455  
Медленд А. С. 5К132  
Медленд Н. Н. 5К269  
Мелешко В. П. 5Б830  
Мелешенко К. Ф. 5И419  
Мелик-Гайказян И. И. 5Б258, 5Б284  
Мелпоян А. С. 5Б19  
Мелихов И. В. 5Б545  
Мельник Ю. П. 5Г54  
Мельников Б. Н. 5П1568  
Мельников Н. Н. 5Л460, 5Л461, 5Л541  
Мель А. Н. 5Б209  
Мельникова Г. В. 5Н223  
Меринава Л. И. 5А27  
Меркулов Г. Г. 5Б275  
Меркулова М. С. 5Б545  
Месяченко В. Т. 5Н376  
Мешкова Т. С. 5П1549  
Мерданов М. Э. 5М169  
Мначик К. И. 5Г173  
Мидзохата Я. 5Н200  
Мидзунама 5М100  
Мищенко И. Е. 5Б277  
Микани 5К19  
Микронова Н. С. 5Л7513  
Мильер Р. С. 5Б537  
Милотин А. А. 5Н321  
Минагава 5И412  
Минакова Т. Т. 5К100  
Минакинава 5М64  
Минин В. И. 5К208  
Мино Я. 5Л351, 5Л360  
Миролюбев Е. Н. 5И166  
Мировов В. Ф. 5Б192  
Мировов К. М. 5П534  
Мирошницкий Н. С. 5Б506  
Мирякин Р. Л. 5К22  
Мирянц С. О. 5Б98  
Мисима Х. 5К394  
Митин Н. Г. 5К259  
Митнов Ив. 5А28  
Митрофанов М. Г. 5М179  
Митягина З. М. 5Л250  
Михайленко Ю. Я. 5Д171  
Михайлов В. М. 5К144  
Михайлов В. 5К437  
Михайлов В. 5Н380  
Михайлов Н. В. 5Р14, 5Р16  
Михайлов Ю. 5М39  
Михайловский Г. А. 5Е22  
Михалев М. Ф. 5П341  
Михалева З. А. 5Д173  
Михалевич П. Ф. 5К432  
Михалютина Е. В. 5П541  
Михель Ф. 5Р75  
Михилов Е. И. 5К304  
Мицкевич Н. И. 5К90  
Умщун Ф. 5И185  
Мияги 5К354  
Миядай А. 5Г37  
Миядзава Т. 5Б148  
Мияхара Я. 5Л551  
Миртчан С. С. 5Г64  
Мидзаян А. Л. 5К155, 5К344, 5К345  
Мовчан А. Т. 5М58  
Могилевский Е. М. 5П389  
Могутнов Б. М. 5Б717  
Моисеев А. Ф. 5И214  
Моисеев С. Г. 5Б865  
Молоканов Ю. К. 5М205  
Молоткова Е. Н. 5Б738  
Молчадские А. М. 5К174  
Морачевский А. Г. 5Б495  
Мордберг Е. Л. 5Б801  
Мори Н. 5Б329  
Мори Н. 5П461  
Мори Т. 5П182  
Морига К. 5Л584  
Моринага 5И210  
Морисита Х. 5Л158  
Морита 5Н222  
Мородазуми 5И171  
Мороз Л. И. 5М214  
Мороз С. М. 5Н296  
Морозова А. С. 5Б855  
Морозов В. А. 5Б421  
Морозов И. С. 5Б516  
Морозова М. П. 5В10  
Морыганов П. В. 5П1568  
Мосевич А. Н. 5Б801  
Мосеев В. В. 5Е22  
Мосеев Л. И. 5Б539  
Мотосато П. 5И511  
Мошинская М. Б. 5Д93  
Мошанская Н. Г. 5Б429  
Мунай Х. 5П296  
Муканов К. М. 5Г85  
Мун А. Н. 5Г90  
Муравьев Ф. А. 5П639  
Муравьева В. В. 5Б422  
Муравьева В. И. 5Л391  
Мураками И. 5И232  
Мурата 5М89  
Мурата 5П468  
Мурата Ц. 5Л607  
Мурахаси Т. 5Л370  
Мурахаси Т. 5Л370  
Муран В. И. 5Б398  
Мури А. М. 5Б418  
Мусина А. А. 5Г131, 5Г133, 5Г150  
Мута А. 5К282  
Мухина Г. К. 5Д136  
Мхитарян Ш. А. 5М317  
Мчедло-Петросян О. П. 5К360  
Мэлдер Л. И. 5М81  
Мягков В. А. 5П377  
Мякина Н. Б. 5Д104
- Н**
- Набиванец Б. И. 5Б833  
Набитович И. Д. 5Б238  
Навроцкий В. К. 5Н409  
Наумович В. М. 5А18  
Наумацу Ц. 5Б507  
Нагано Х. 5К109, 5К200  
Нагасава Ф. 5П359  
Нагасака 5К325, 5Л289  
Нагаса О. 5Л353  
Нага С. 5Л553  
Нагибина Т. Е. 5И306  
Нагиев М. Ф. 5И14  
Нагле А. М. 5Л247  
Нагорный А. Н. 5К431  
Нагорный А. Я. 5П218  
Нагорский И. А. 5П440  
Надгольный В. Ф. 5М65  
Назаренко В. А. 5Д108  
Назаров Г. И. 5И45  
Назарова С. С. 5Н365, 5И371  
Назарова Т. Ф. 5Б316  
Назимова И. А. 5Б93  
Найдус Г. Г. 5К335  
Найто Т. 5Л353  
Нака Х. 5П423  
Накагава 5К48  
Накагава И. 5И118  
Накагава Ц. 5Р23  
Накадазуми Д. 5Б368  
Накамюра Т. 5Н173  
Наканиси Я. 5П505  
Наканиси М. 5Л374  
Накано С. 5Л158  
Накано С. 5П359  
Накахара 5К348  
Наканума 5И210  
Намиот А. Ю. 5М102  
Нарита Д. 5И197  
Насуно А. 5П400  
Натаров В. Д. 5Г156  
Наузов В. Н. 5П340  
Наушин Д. 5Н131  
Нахманович А. С. 5Н96  
Небылова Е. М. 5Н365  
Незоров Н. В. 5П645  
Невская Ю. 5Б68  
Недовесов В. Г. 5Б424  
Ней В. 5Б39  
Нейланд О. Я. 5К2, 5К24  
Неймарк И. Е. 5Б811  
Некрасов В. В. 5Б827  
Немец О. Ф. 5Б14  
Немидов Ю. А. 5Б416  
Немировский Я. М. 5Б526  
Немченко А. Г. 5М185  
Непорент В. С. 5Б98  
Неретина А. Я. 5Г98  
Несмеянова Г. М. 5Г27  
Несмеянова О. А. 5К276  
Нестеров В. Г. 5Б30  
Нечаева О. Н. 5К228  
Не Чинао-чи 5Л234  
Нечипоренко Н. Н. 5К151  
Нечитайло Н. А. 5П17  
Нешпор В. С. 5К244  
Нижнеко В. И. 5К243  
Никишин Л. П. 5Б69  
Низовцев 5М354  
Ниями Т. 5П494  
Никитенко Ю. Р. 5Н145  
Никитин Е. Е. 5Б97  
Никитин Е. К. 5Д161  
Никитин К. К. 5Г77  
Никитин М. К. 5Б17, 5Б416  
Никитина А. П. 5Г70, 5Г71  
Никитина Г. П. 5Б53  
Никиф П. 5П382  
Николаев В. А. 5Г39  
Николаева И. В. 5Б615  
Николаева Н. 5Л468  
Николайчук А. Д. 5Б455  
Николешвили У. Д. 5Б62  
Никольская Н. Н. 5К46  
Никольский В. П. 5Б801  
Никольский 5И400  
Никонов В. И. 5И123  
Никонович Г. В. 5К304  
Ниси Т. 5К5  
Нисидзава И. 5Л542  
Нисимото И. 5Б197  
Нисимур Х. 5Л429  
Ниссенбаум П. Н. 5Г65  
Нитта И. 5Л369  
Ничипорович Г. А. 5Е32  
Новин Р. М. 5Д146  
Новиков А. С. 5П325  
Новиков Г. В. 5И455  
Новиков Ф. И. 5Л286  
Новиков Ю. В. 5П395  
Новикова Е. Н. 5П339  
Новинский Ю. С. 5Л519  
Новицкий И. И. 5Н52, 5П348  
Новицкий П. Л. 5М42  
Новоторов Н. Ф. 5Л34  
Ногуты Т. 5К242  
Нойри К. 5П401, 5П412  
Новикова И. А. 5М247  
Нокай М. 5И112  
Норсеев Ю. В. 5Б418  
Нурдижанов К. А. 5Б125  
Нусинов М. Д. 5П320, 5П321
- О**
- Обина М. 5Л373  
Овчаренко Ф. Д. 5Г31  
Овчинников И. К. 5Б724  
Овчинников Ю. В. 5П54  
Огава А. 5Р21  
Огасавара 5М103  
Огородник С. Т. 5Н272  
Огура 5К323  
Ода И. 5Л2  
Ода Р. 5П1  
Ода Э. 5П447  
Оделевский В. И. 5К291  
Одзава 5К354  
Одзава Т. 5П396, 5П397  
Одзани 5М103  
Оногин В. И. 5Б332  
Озерова Н. А. 5Г16  
Ованнер С. Н. 5Б800  
Ойдо А. 5П496  
Она Х. 5К394  
Онада К. 5П505  
Онамото 5К47  
Онамото Т. 5Л582  
Онамура 5К310  
Онамура К. 5И141  
Окай П. 5П596  
Окай П. 5П376  
Окумура К. 5Н175  
Олейникова Г. В. 5К121  
Ольшанова К. М. 5Б819  
Ома Т. 5П469  
Омори 5М62  
Омори С. 5М32  
Омото Т. 5Л158  
Онда Х. 5И126  
Ониси Х. 5Л345  
Онишима М. 5К217  
Оно К. 5П498  
Оно Х. 5П372  
Оно Х. 5Л588  
Онтоев Д. О. 5Г65  
Органова П. И. 5Г65  
Орешкин Д. Б. 5И123, 5М354, 5П352, 5П364  
Орисита И. 5П467  
Орлова Е. Ю. 5Л606  
Ортенберг Ф. С. 5Б83  
Оса 5М59  
Осадчая Р. А. 5К258  
Осипов Т. 5К7  
Осипенко И. Ф. 5К56  
Осипов А. И. 5Б96  
Осипов Р. И. 5П320  
Осташенко В. И. 5Н298  
Осташенко Н. А. 5Б78  
Островская Г. В. 5П451  
Остроумов Э. А. 5Г119  
Осуги Т. 5П398, 5П400  
Ота 5К348  
Ота 5Л6  
Отани С. 5И169  
Отани С. 5И170  
Отарова Е. Г. 5К355  
Отлан Я. 5И230  
Отлан Я. 5К72  
Оффенгейд М. Е. 5И377  
Офудан Т. 5И215  
Охара 5М62  
Охиря Я. 5К200  
Охременко Н. С. 5Н248  
Очановская Т. С. 5Р18  
Оши Т. 5Л374
- П**
- Павлов Г. 5И152  
Павлов Г. М. 5П356  
Павлюченко М. М. 5П130  
Паистис У. 5И123  
Палай В. Н. 5Л39  
Палин П. А. 5Б483  
Паникова А. С. 5И299  
Паникова А. И. 5Б454  
Панелич-Колнда В. И. 5Б56  
Панфилова И. М. 5П138  
Панипулая Т. В. 5К59  
Панченко Г. М. 5Б435, 5М164  
Панкин И. И. 5П655  
Пания Г. С. 5К22



- Климентова Н. В. 5Р69  
Климова В. А. 5Д136  
Климовский Д. Н. 5Н275  
Кликурин Д. 5А24  
Клитенин Г. С. 5П336  
Клюев В. Н. 5П549  
Клюева О. А. 5Р14  
Ключарев А. П. 5Б455  
Клуняц И. Л. 5Ж25, 5Ж272  
Кныль Я. С. 5Б460  
Кобата Х. 5П596  
Кобаяси 5И210  
Кобаяси А. 5П67  
Кобаяси Х. 5П445  
Кобаяси Я. 5П463  
Ковалев В. Ф. КГ121  
Ковалева В. П. 5Р14  
Коваленко П. Н. 5Б704  
Коваль Е. Т. 5Н299, 5Н300  
Ковальская Л. П. 5Н69  
Ковбуз М. А. 5Л38  
Ковнер М. А. 5Б140  
Ковтун И. П. 5К406, 5К407  
Кога Т. 5П412  
Коган К. С. 5И322  
Коган Л. М. 5Л459  
Коган М. Я. 5Л541  
Коган Н. П. 5К384  
Коган Р. З. 5Ж101  
Коган Ш. М. 5Б777  
Кодама 5Л78  
Конара В. Л. 5Г78  
Козан Ю. А. 5И219  
Козин А. Н. 5Г173  
Козно А. И. 5М26  
Козлер М. 5Р16  
Козлов В. В. 5П644  
Козлов В. Н. 5Л17, 5М10  
Козлов С. И. 5К339  
Козловский Г. Н. 5Н232  
Койдзуми 5М107  
Койдзуми М. 5Б107  
Колбановская А. 5К437  
Колесников В. В. 5Г81  
Колесников Г. С. 5Р69  
Колесников Н. Н. 5Б44  
Колесникова М. М. 5Б44  
Колесов Г. М. 5Б414  
Колманов О. А. 5Ж35, 5Л34  
Колобихин В. А. 5М250  
Колобов В. П. 5Б126  
Коломиец В. Т. 5Б136  
Колонина Н. П. 5Л140  
Колонтаров И. Х. 5К378  
Колоскова Н. Г. 5Б341, 5Б349  
Колтун В. И. 5Г13  
Колчин И. К. 5Д171  
Колычев В. Б. 5Б826  
Коляндра Л. Я. 5М54  
Комар А. П. 5Б425  
Комаров Н. И. 5И207  
Ковдо Х. 5Н197  
Ковдратова Т. Ф. 5Н50  
Конкин А. 5А12  
Конкин А. А. 5Б377  
Конкина Н. Г. 5Г157  
Конюно В. П. 5К308  
Копоплев В. И. 5Р30  
Константинов Б. П. 5Б442  
Копанец Е. Г. 5Б20  
Копиллем У. Х. 5Б341, 5Б349, 5Б351  
Копейковский В. М. 5Н331  
Коптюг В. А. 5Ж28  
Кораблев В. К. 5Г43  
Кораблева В. Н. 5Г43  
Коральник Н. Г. 5Ж94  
Кордуб Н. В. 5П521  
Кореньков И. П. 5И395  
Коренман И. М. 5Д2  
Кореску А. 5К155  
Кори Э. 5Б70  
Корнфельд М. И. 5Б352  
Королев В. А. 5Б425  
Корсунский В. М. 5Б279  
Корчагин В. Б. 5Л297  
Коршан В. В. 5Р65, 5Р66  
Коршунов Б. Г. 5Б516  
Коршунов Н. А. 5Л34  
Косырева З. С. 5П79  
Котик В. Г. 5И288  
Котон М. М. 5Р59  
Котрелев В. Н. 5Р70  
Коу Юй-поу 5К381  
Кофан А. Н. 5Б503  
Коханов Г. Н. 5К150  
Кочелав В. И. 5Б344  
Кочемировский А. С. 5Б126  
Кочергин В. П. 5И223  
Кочергин С. М. 5Б737  
Кочетков Н. К. 5Ж296, 5Ж375, 5Л186  
Кочин Д. А. 5Р70  
Кошелева Н. С. 5К57  
Ковда К. 5П32  
Кравченко В. М. 5Г78  
Кравчинский З. Я. 5Г154  
Кружкова З. В. 5Д2  
Кракау Ю. А. 5Б683  
Кралина А. А. 5Б358, 5Б359  
Крапивина И. Г. 5М17  
Красильников К. Г. 5Б809  
Красильщиков А. И. 5Б720  
Краснов Ю. Н. 5Б760  
Краснова Г. В. 5Д93  
Красовский В. П. 5Б335  
Красухин М. Н. 5П647  
Крафт О. Е. 5Б28  
Крешков А. П. 5Д148  
Кривоглаз М. А. 5Б208  
Кроль М. С. 5П90  
Кромина Л. В. 5М7  
Кроткова Б. И. 5И290  
Круглова Е. Г. 5К186  
Круглова Е. К. 5Г114  
Крупин Г. 5Н121  
Круцанская Д. З. 5П336  
Крылов В. Н. 5Б381  
Крылов Г. В. 5А21  
Крылов Г. М. 5К364  
Крылов О. В. 5Б633  
Крылова Л. П. 5Г141  
Крылович В. И. 5А18  
Крюкова Г. А. 5М21  
Крюкова Л. Н. 5Б422  
Кублановский С. Н. 5Б32  
Кубота Т. 5П357  
Куванин М. А. 5Б517  
Кудинов В. С. 5Б19  
Кудо С. 5Л72  
Кудра О. К. 5Б734  
Кудрина Т. И. 5К259  
Кудрявцев В. Б. 5Б536, 5Б698, 5Б862, 5Б863, 5П375  
Кудряшева В. Д. 5Ж100  
Кудряшов Л. И. 5Ж296  
Кузина М. Г. 5Б56  
Кузнецов В. С. 5Б415  
Кузнецов В. А. 5Б539  
Кузнецов В. И. 5М66  
Кузнецов С. И. 5Б520, 5К123  
Кузнецова А. И. 5Ж77  
Кузнецова Г. И. 5Р70  
Кузнецова Е. И. 5К50  
Кузнецова Л. П. 5П639  
Кузьменко П. П. 5Б311, 5Б312  
Кузьмина Л. Г. 5Б825  
Кузьмина Н. Н. 5Б483  
Кузьминский А. С. 5П338  
Кузюбердин И. А. 5П659  
Кунина А. И. 5Б664  
Куноский Е. Г. 5Г99  
Кулаев Ф. Н. 5Д14  
Кулев Л. П. 5Ж228  
Кулешов П. Я. 5М58  
Кулин Г. В. 5Л269  
Куликова А. Е. 5Л97  
Куликова М. Н. 5Л492  
Кунцевич В. М. 5И326  
Куранари М. 5Л369  
Курбатов Д. И. 5Д71  
Курина Н. В. 5Л2  
Куркова Н. С. 5И45  
Курсава Ю. 5Л437  
Куртенов М. М. 5И166  
Кусанин П. С. 5Б517  
Кусяков М. М. 5Б10, 5Б119  
Кусовский Г. Г. 5К304  
Кустова А. В. 5Б862  
Кусухара Э. 5Н328  
Кутунова В. И. 5М188  
Кутырина Е. Г. 5Д171  
Куцев В. П. 5Г106  
Кучер Р. В. 5Л38  
Кучерова Н. Ф. 5П186  
Кучинский Е. М. 5К150  
Къчипсов С. 5К163  
Кюркчиан М. 5Н120
- Лапин И. И. 5Ж44, 5Ж45  
Лапушонков Ю. 5М69  
Лапшин Ф. В. 5Г168  
Ларин Л. А. 5Б748  
Ларонов О. В. 5Б17  
Латом Н. И. 5Ж63, 5Ж64  
Латухова А. Г. 5Д93  
Латыпов Н. Г. 5Г100  
Латыш П. К. 5Г49  
Лаушин Н. П. 5Н218  
Лебедев В. П. 5Б834  
Лебедев Н. Н. 5Д171  
Лебедев П. Д. 5И98  
Лебедева А. С. 5Р65, 5Р66  
Лебедев Ю. С. 5Г73  
Левенберг И. Ю. 5Б418  
Левин С. М. 5Л592  
Левина Л. С. 5Н140  
Левин А. И. 5К184  
Левин А. М. 5К95  
Левин Л. М. 5Б870  
Левин П. И. 5П10  
Левина А. А. 5П12  
Левина Н. И. 5М40  
Левина С. Д. 5Р32  
Левит Р. М. 5Л30  
Левитский Э. А. 5И45  
Левинич М. М. 5Н411  
Левский Л. К. 5Г4  
Левченко Т. Ф. 5Г170  
Левшин В. Л. 5Б297  
Леважа Э. А. 5Б68  
Левканин Н. И. 5Н143  
Лейфман И. Е. 5Б281  
Леманов В. В. 5Б352, 5Б353  
Леншина Н. Я. 5Р77  
Леонов Ю. С. 5Б286  
Леонтьев Е. А. 5Б806, 5Б867  
Лепехин П. В. 5П343  
Лепешкин И. П. 5Н319  
Лепин Л. 5Б562  
Лернер Л. К. 5К351  
Либерман С. 5Н133  
Ли Гуан-лиан 5Ж290  
Лигум С. Т. 5Б12  
Ли Жун-фан 5Л29  
Лизогуб А. П. 5Д182  
Лилев И. С. 5Б7  
Ли Ли-шен 5Р15  
Лингварева З. С. 5П299  
Линьков И. М. 5И82  
Линь Тянь-жань 5М72  
Липец А. А. 5Н299, 5Н300  
Липицкая М. Д. 5Д93  
Липович В. Г. 5Ж99  
Липовский А. А. 5Б56  
Лисица М. П. 5Б279  
Литвиненко Г. С. 5Ж187  
Литвинова Н. С. 5Д17  
Литовченко Г. Д. 5Л585  
Лифшиц Д. Б. 5Н235  
Лихобабенко В. С. 5И45  
Ли Хуэй 5Л28  
Ли Чжэн-юань 5Л270  
Личенко Л. Г. 5Б455  
Лобанова К. П. 5Р32  
Лопатина Н. Л. 5Г61  
Лосев Н. В. 5Г61  
Лосев С. А. 5Б601  
Лукин А. М. 5Ж261  
Луковцев П. Д. 5К144  
Лунькович В. М. 5Б804, 5Б867  
Лу Пей-чан 5Б811, 5Б812  
Лушин Н. Е. 5Б301  
Лушин Ч. В. 5Б301  
Лысянский Е. В. 5Б318  
Львов А. Н. 5Б20  
Львов С. В. 5И102  
Льбен П. 5М38  
Льбен Р. 5М38  
Любимова А. Н. 5П318  
Лю Вэнь-синь 5К443  
Лю Го-сян 5М158  
Лю Лу-бинь 5Л29  
Лютер А. В. 5М179  
Лю Юй-чэн 5Л256  
Ляликов К. С. 5Б129  
Лямин В. А. 5МВ  
Лянда М. Н. 5К278
- Мазо А. А. 5Н107  
Мазюков И. В. 5П81  
Майляц Н. В. 5М191  
Майзель М. М. 5П321  
Майоров Л. С. 5М247  
Майорова А. Г. 5Б63  
Майорова Е. И. 5П647  
Манаров А. В. 5Б438, 5Б463  
Манарова В. А. 5Г157  
Манарова Т. П. 5П318  
Манолкин И. А. 5И169  
Мансимова М. П. 5Г143  
Мансимова Н. А. 5И303, 5Н305  
Малахова Э. А. 5Б604  
Малехин П. В. 5И310  
Маленская В. П. 5Д98  
Малинина С. И. 5А29  
Малин В. И. 5Б717  
Малышева Т. В. 5Б421, 5Б422  
Мальцев В. Ф. 5Л88  
Мальцев М. Н. 5К93  
Манаб 5М62  
Манвелян М. Г. 5К22  
Мандельбаум Я. А. 5Л140  
Манжурнет В. В. 5К229  
Маньковская Н. К. 5Н363  
Мао Бин-цюань 5Р72  
Манвелян М. Г. 5Б732, 5Б733  
Марголин С. Д. 5Б333  
Марголис Л. Я. 5Б317  
Маренов Н. 5Ж123  
Марин М. А. 5А11  
Марияраи Х. А. 5Л14  
Марнер В. Э. 5Н32  
Марнин М. И. 5Б615  
Маркова О. Н. 5И167  
Марковский Л. Я. 5Б293, 5К117  
Мартынов А. В. 5Б829  
Мартинова К. 5Н113  
Мартохина И. П. 5П333  
Марцин И. И. 5Г31  
Марченко Н. А. 5Д129

- Маси-риников А. С. 5Н421  
 Маслов В. А. 5Н267  
 Масолова Ф. А. 5А45  
 Масубути 5Н65  
 Масумин В. Я. 5М317  
 Массо К. 5П273  
 Матвеев К. И. 5Б440  
 Матеев А. 5Н74, 5Н77  
 Матерова Е. А. 5Б836  
 Матидо 5К47  
 Маттисон Н. Л. 5Л1439  
 Матудис Ю. Ю. 5К174  
 Матусевич Л. Н. 5К44  
 Мацевский Б. 5Б562  
 Мауцбара К. 5Р19  
 Мауцбаси 5П398  
 Мауца П. 5П429  
 Мацуи Х. 5Л542  
 Мацумия С. 5Л193  
 Мацумото А. 5П223  
 Мацумото С. 5П398  
 Мацуно С. 5К198  
 Мацуо Ц. 5П146  
 Мацусима К. 5Н166  
 Мацухиса С. 5П367  
 Машин К. П. 5К440  
 Машков А. Н. 5П646  
 Машаева К. 5Л441  
 Масинте С. 5Н159  
 Машма М. 5Л429  
 Медников В. Е. 5К31  
 Медник В. Н. 5Б455  
 Мещенцев А. С. 5К132  
 Мещенцова Н. Н. 5К269  
 Мешено В. П. 5Б830  
 Мещенико К. Ф. 5Н419  
 Мешин-Гайназин Н. Я. 5Б258, 5Б284  
 Мешпоранский А. С. 5Б19  
 Мелихов И. В. 5Б545  
 Мельник Ю. П. 5Г54  
 Мельников Б. Н. 5П1568  
 Мельников Н. Н. 5Л460, 5Л461, 5Л541  
 Мень А. Н. 5Б209  
 Меньшенина Г. В. 5Н223  
 Минаева Л. И. 5А27  
 Меркулов Г. Г. 5Б275  
 Меркулова М. С. 5Б545  
 Месеченко В. Т. 5Н376  
 Мешкова Т. С. 5П1549  
 Мерданов М. Э. 5М169  
 Миначик К. И. 5Г173  
 Миддохата Я. 5Н200  
 Мидзусима 5М100  
 Мизецька И. Б. 5Б277  
 Минами 5К19  
 Минерокова Н. С. 5Л513  
 Мальвер Р. С. 5Б537  
 Малютин А. А. 5Н321  
 Манагава 5А412  
 Манакова Т. Т. 5К100  
 Манмикава 5М64  
 Маншин В. И. 5К208  
 Мано Я. 5Л351, 5Л360  
 Мариолобов Е. Н. 5И166  
 Маринов В. Ф. 5Б192  
 Маринов К. М. 5П1534  
 Мариониченко И. С. 5Б506  
 Мариура Р. Л. 5К22  
 Мариурац С. О. 5Е98  
 Масима Х. 5К394  
 Митин Н. Г. 5К259  
 Митков Ив. 5А28  
 Митрофанов М. Г. 5М179  
 Митягина З. М. 5Л250  
 Михайленко Ю. Я. 5Д171  
 Михайлов Б. М. 5К144  
 Михайлов В. 5К437  
 Михайлов И. 5Н380  
 Михайлов Н. В. 5Р14, 5Р16  
 Михайлов Ю. 5М39  
 Михайловский Г. А. 5Е22  
 Михалева З. А. 5Д73  
 Михалева П. Ф. 5К432  
 Михалютин Е. В. 5Л541  
 Михель Ф. 5Р75  
 Михлюков Е. И. 5К304  
 Мищенко Н. И. 5К90  
 Умшун Ф. 5П85  
 Мыги 5К354  
 Миядай А. 5Г37  
 Миядзава Т. 5Б148  
 Мияхара Я. 5Л551  
 Миртхун С. С. 5Г64  
 Мидная А. Л. 5К155, 5К344, 5К345  
 Мовчан А. Т. 5М58  
 Могилевский Е. М. 5П389  
 Могунов Б. М. 5Б717  
 Мосеев А. Ф. 5П214  
 Мокрушин С. Г. 5Б865  
 Молоканов Ю. К. 5М205  
 Молотова Е. Н. 5Б738  
 Молчадские А. М. 5К174  
 Морачевский А. Г. 5Б495  
 Мордберг Е. Л. 5Б801  
 Мори Н. 5Б329  
 Мори Н. 5П461  
 Мори Т. 5П182  
 Морига Х. 5Л584  
 Моринага 5И210  
 Морисита Х. 5Л158  
 Морита 5Н222  
 Морозуми 5И171  
 Мороз Л. И. 5М214  
 Мороз С. М. 5Н296  
 Морозов А. С. 5Б855  
 Морозов В. А. 5Б421  
 Морозов И. С. 5Б516  
 Морозова М. П. 5Б10  
 Морыганов П. В. 5П568  
 Мосевич А. Н. 5Б801  
 Мосеев В. В. 5Е22  
 Мосеев Л. И. 5Б539  
 Мотосато И. 5П151  
 Мощинская М. Б. 5Д93  
 Моцанская Н. Г. 5Б429  
 Мукай Х. 5П296  
 Муканов К. М. 5Г85  
 Мун А. И. 5Г90  
 Муравьев Ф. А. 5П639  
 Муравьева В. В. 5Б422  
 Муравьева В. И. 5Л301  
 Мураками И. 5И232  
 Мурата 5М89  
 Мурата 5П468  
 Мурата Ц. 5П607  
 Мурахаси Т. 5Л370  
 Мурахаси Т. 5Л370  
 Мурзин В. И. 5Б398  
 Мурина А. Б. 5А418  
 Мусина А. А. 5Г131, 5Г133, 5Г150  
 Мута А. 5К282  
 Мухина Г. К. 5Д136  
 Мухтарин Ш. А. 5М317  
 Мчедло-Петросян О. П. 5К360  
 Мэлдер Л. И. 5М81  
 Мягков В. А. 5П377  
 Мякина Н. В. 5Д104  
 Н  
 Набиванець Б. П. 5Б833  
 Набитович И. Д. 5Б238  
 Навроцкий В. К. 5И409  
 Навумович В. М. 5А18  
 Нагамацу Ц. 5Б507  
 Нагано Х. 5К199, 5К200  
 Нагасава Ф. 5П359  
 Нагасака 5К325, 5П289  
 Нагасэ О. 5Л353  
 Нагаэ С. 5Л553  
 Нагибина Т. Е. 5И306  
 Нагиев М. Ф. 5И14  
 Нагле А. М. 5Л247  
 Нагорный А. И. 5К431  
 Нагорный А. Я. 5Н218  
 Нагродский И. А. 5П440  
 Надгольный В. Ф. 5М65  
 Назаренко В. А. 5Д108  
 Назаров Г. И. 5И45  
 Назарова С. С. 5Н365, 5Н371  
 Назарова Т. Ф. 5Б316  
 Назимова Н. А. 5Б93  
 Найтус Г. Г. 5К335  
 Найто Т. 5Л353  
 Нака Х. 5П423  
 Накагава 5К48  
 Накагава И. 5П118  
 Накагава Ц. 5Р23  
 Накадзума Д. 5Б368  
 Намамура Т. 5Н173  
 Накаиси И. 5П505  
 Накаиси М. 5Л374  
 Накано С. 5Л158  
 Накано С. 5П359  
 Накахара 5К348  
 Накаяма 5И210  
 Намиот А. Ю. 5М192  
 Нарита Д. 5Н197  
 Нацуно А. 5П400  
 Натаров В. Д. 5Г156  
 Наумов В. Н. 5П340  
 Научинин Д. 5Н131  
 Нахманович А. С. 5К96  
 Небылова Е. М. 5Н365  
 Невзоров Н. В. 5П645  
 Невская Ю. 5Б68  
 Недовесов В. Г. 5Б424  
 Ней В. 5Е39  
 Нейланд О. Я. 5К22, 5К24  
 Неймарк И. Е. 5Б811  
 Некрасов В. В. 5Б827  
 Немец О. Ф. 5Б14  
 Немцов Ю. А. 5Б416  
 Непомровский Я. М. 5Б526  
 Немченко А. Г. 5М185  
 Непорент Б. С. 5Б98  
 Неретина А. Я. 5Г98  
 Несмеянова Г. М. 5Г27  
 Несмеянова О. А. 5К276  
 Нестеров В. Г. 5Б30  
 Нечаева О. Н. 5К228  
 Не Чнао-чжи 5Л236  
 Нечипоренно Н. Н. 5К151  
 Нечитайло Н. А. 5П17  
 Нешпор В. С. 5К244  
 Ниженно В. И. 5К243  
 Нижник Л. П. 5Б69  
 Низовцев 5М354  
 Ниши Т. 5П494  
 Никитенко Ю. Р. 5Н145  
 Никитин Е. Е. 5Б97  
 Никитин Е. К. 5Д61  
 Никитин К. К. 5Г77  
 Никитин М. К. 5Б17, 5Б416  
 Никитина А. П. 5Г70, 5Г71  
 Никитина Г. П. 5Б53  
 Никитин Н. 5П382  
 Николаев В. А. 5Г39  
 Николаева И. В. 5Б615  
 Николаева Н. 5Л458  
 Николайчук А. Д. 5Б455  
 Николешвили У. Д. 5Б62  
 Никольская Н. Н. 5К46  
 Никольский Б. П. 5Б801  
 Никольсон 5И400  
 Никонев В. И. 5П123  
 Никонович Г. В. 5К364  
 Ниси Т. 5К5  
 Нисидзава П. 5Л542  
 Нисимото П. 5Б197  
 Нисимура Х. 5Л429  
 Ниссенбаум П. Н. 5Г65  
 Нитта П. 5Л369  
 Ничипорович Г. А. 5Б32  
 Новик Р. М. 5Д146  
 Новиков А. С. 5П325  
 Новиков Г. В. 5Н455  
 Новиков Ф. И. 5Л286  
 Новиков Ю. В. 5И395  
 Новикова Е. Н. 5П339  
 Новинский Ю. С. 5Л519  
 Новицкая И. И. 5Н52, 5Н348  
 Новицкий П. Л. 5М42  
 Новоторов Н. Ф. 5Л34  
 Ногутин Т. 5К242  
 Ноёри К. 5П401, 5П412  
 Нокина И. А. 5М247  
 Нокай М. 5П112  
 Норсеев Ю. В. 5Б418  
 Нуриджания К. А. 5Б125  
 Нусинов М. Д. 5П320, 5П321  
 Оавранер С. Н. 5Б800  
 Онда А. 5П496  
 Ока Х. 5К394  
 Окада К. 5П1505  
 Окамото 5К47  
 Окамото Т. 5Л582  
 Окамура 5К310  
 Окамура К. 5Н141  
 Окая П. 5П1596  
 Окумура К. 5Л376  
 Окумура К. 5Н175  
 Олейникова Г. В. 5К121  
 Ольшанова К. М. 5Б819  
 Ома Т. 5П469  
 Омори 5М62  
 Омори С. 5М32  
 Омото Т. 5Л158  
 Онда Х. 5Н126  
 Онис Х. 5Л345  
 Ошицума М. 5К217  
 Оно К. 5П498  
 Оно Х. 5И372  
 Оно Х. 5Л588  
 Онтоев Д. О. 5Г65  
 Органова Н. И. 5Г65  
 Оречин Д. Б. 5И123, 5М354, 5Н352, 5Н364  
 Орисита И. 5П467  
 Орлова Е. Ю. 5Л606  
 Ортенберг Ф. С. 5Б83  
 Оса 5М59  
 Осадчая Р. А. 5К258  
 Осено Т. 5К7  
 Осипенко И. Ф. 5К56  
 Осипов А. И. 5Б96  
 Оспанов Р. И. 5П320  
 Оспаненко В. И. 5Н298  
 Оспаневич Н. А. 5Б78  
 Островская Г. В. 5Б451  
 Остроумов Э. А. 5Г119  
 Осуни Т. 5П398, 5П400  
 Ота 5К348  
 Ота 5Л6  
 Отани С. 5Н169  
 Отани С. 5П170  
 Отарова Е. Г. 5К355  
 Отван П. 5И230  
 Отван Я. 5К72  
 Оффенгенден М. Е. 5И377  
 Офудан Т. 5П215  
 Охара 5М62  
 Охия Я. 5К200  
 Охременко Н. С. 5Н248  
 Очановская Т. С. 5Р15  
 Ояно Т. 5Л374  
 О  
 Обина М. 5Л373  
 Овчаренно Ф. Д. 5Г31  
 Овчинников И. К. 5Б724  
 Овчинников Ю. В. 5П54  
 Огава А. 5Р21  
 Огасавара 5М103  
 Огородник С. Т. 5Н272  
 Огура 5К323  
 Ода Я. 5Л2  
 Ода Р. 5Л1  
 Ода Э. 5П447  
 Оделевский В. И. 5К291  
 Одава 5К354  
 Одава Т. 5П396, 5П397  
 Одаки 5М103  
 Оюгия В. И. 5Б332  
 Озерова Н. А. 5Г16  
 Павлов Г. 5Н152  
 Павлов Г. М. 5Н356  
 Павлюченко М. М. 5Б130  
 Пантис У. 5И123  
 Палей П. Н. 5Д39  
 Палин В. А. 5Б483  
 Панисова А. С. 5П299  
 Паникова А. К. 5И454  
 Пансевич-Коляда В. И. 5И56  
 Панфилова И. М. 5П38  
 Панипула Т. В. 5К59  
 Панченко Г. М. 5Б435, 5М164  
 Панюкин И. И. 5П653  
 Папи Г. С. 5К22

- Парамонова В. И. 5Б801, 5Б826  
Паремузова Г. А. 5К352  
Парнес З. Н. 5Б115  
Патрикеев Г. А. 5Р30  
Пахомов В. И. 5П38  
Пашаев А. Г. 5И443, 5И449  
Пашков А. В. 5Б838  
Пашенко А. А. 5К295  
Педько Л. М. 5К291  
Пейве Я. В. 5Г113  
Пейчев С. 5И417  
Пекер Л. К. 5Б16  
Пекерман Ф. М. 5Б287  
Перевалова Э. Г. 5К276  
Перепелкин К. Е. 5П381  
Переслепи Е. М. 5К3  
Перишпел Т. П. 5Л237  
Перлина С. М. 5П59  
Перминов Н. И. 5П652  
Пермякова Т. В. 5В7  
Пестунович Н. А. 5Л34  
Петков П. 5Н15  
Петошина Л. Н. 5Б287  
Петренко Д. С. 5М60  
Петрини Г. Г. 5Б855  
Петров А. А. 5Л27  
Петров А. Д. 5Ж42, 5Ж251  
Петров В. 5Н237  
Петров В. П. 5Г98  
Петров Е. В. 5К270  
Петров Ю. Л. 5И310  
Петрова А. Ф. 5Л246  
Петрова З. Н. 5К56  
Петрова Л. Ю. 5И146  
Петрова Ф. П. 5И50  
Петухов Г. Г. 5Р37  
Печалин Л. И. 5Б435  
Печковский В. В. 5К25  
Пешков И. А. 5Д60  
Пиастро В. Д. 5Р2  
Пивень И. Я. 5К429  
Пивинор А. В. 5Г66  
Пик И. Ш. 5П55, 5П56  
Пикнаев А. К. 5Б66  
Пиказин Я. С. 5К93  
Пикунин Л. Г. 5Б131  
Пикус Г. Е. 5Б33, 5Е79  
Писнер З. Г. 5Б237  
Пивонтовская М. А. 5Б811  
Пивотух Ю. Н. 5М67  
Пивогова Г. Н. 5Б66  
Пиваренко А. П. 5П325  
Пивкорин Ш. 5Б416  
Пивчугин Е. Ф. 5Б406, 5К292  
Пивсенко Н. А. 5Г53  
Пиватов В. М. 5И83  
Пива Ф. 5Б535  
Пива Н. А. 5Р32  
Пивахов Л. Г. 5К178  
Пивкин Л. Г. 5И129  
Пивтников И. В. 5П659  
Пивсунов В. Д. 5Б720  
Пивобильский Г. Р. 5Б737  
Пивилайтис М. М. 5Г67  
Пиваевский Н. А. 5И245  
Пивобиль В. И. 5Н356  
Пивобаев Н. И. 5И264  
Пивовед Н. Д. 5Б851  
Подольский М. В. 5Л310  
Подчайнова В. Н. 5Д59  
Подьячева Е. А. 5Н350  
Пожарская Л. 5Н133  
Позднякова Т. Е. 5Ж156  
Позин А. А. 5П320, 5П321  
Покровский В. П. 5Б418  
Полянский Н. Г. 5Б838  
Померанцев Н. М. 5Д29  
Поносов В. И. 5Д43  
Понсов А. Г. 5Г129  
Попов А. Н. 5Б818  
Попов В. В. 5Е71  
Попов В. Д. 5Н318  
Попов К. С. 5Н262  
Попов С. И. 5К55  
Попов С. Я. 5К179  
Попов Ю. М. 5Б306  
Попова А. 5А25  
Попова А. В. 5К116  
Попова Е. М. 5Н258  
Попова Н. В. 5Н352, 5Н364  
Поповский Ю. М. 5Б133  
Поролот Л. В. 5Н349, 5Н353  
Порт Б. С. 5П343  
Портнов В. А. 5М121  
Посохов Е. В. 5Г167  
Поспелова Л. А. 5Б49  
Постовская А. Ф. 5П306  
Постовский И. Я. 5Ж63, 5Ж64  
Потанов М. А. 5И437  
Потков Г. А. 5Н290  
Прахова Е. В. 5Г74  
Преображенский А. А. 5Н223, 5Н260  
Пригорнев И. Г. 5Л24  
Прилуцкий И. И. 5Н301  
Прозоровский А. С. 5Л286  
Протас И. Р. 5Б683  
Прохоров А. М. 5Б348  
Прянишников М. А. 5Б535  
Птуха Т. П. 5Б438  
Пузынович Ю. Т. 5Б424  
Пулатов А. 5К181  
Пучкова М. Г. 5Н258  
Пушленков М. Ф. 5Б53  
Пханадзе Е. А. 5А29  
Пшеницын Н. К. 5Б64
- Р**
- Рабинвич И. Б. 5Б398  
Равинович С. Д. 5А9  
Раггенбасс 5И401  
Рагузина И. М. 5М57  
Радько В. А. 5Д47  
Разуваев Г. А. 5Р37  
Разуваев Н. И. 5Н272  
Разуминков А. Г. 5Б5  
Рак-Равская А. А. 5К116  
Равопорт И. Б. 5Н363  
Расулова С. М. 5Г102  
Ратев М. А. 5Г94  
Ратинов В. Б. 5К344  
Раудсепп Х. Т. 5М  
Рафаловский В. А. 5Б511  
Рафиев М. М. 5М317  
Рахманов В. Ч. 5Г52  
Редько А. И. 5Н410  
Резникова И. И. 5Б126  
Резникова В. М. 5М105  
Ремизов В. Г. 5Б858  
Ремчукова М. Н. 5Н369  
Реутов О. А. 5Б170  
Решетов В. Д. 5Б860  
Раева С. З. 5Б147  
Рид В. 5М31  
Риккен Ю. Т. 5М77  
Ро М. 5И252  
Ровинский А. Е. 5Б793  
Рогачев В. И. 5Н69  
Рогинский С. З. 5Б242, 5Б621, 5Б622, 5Б811, 5Б812  
Роговер Г. Б. 5Г58  
Рогожкин В. И. 5Г138  
Родина А. А. 5Б785  
Родионов А. В. 5Б432  
Родионовская Л. И. 5Л247  
Родионовская Э. И. 5Л26  
Роев Л. М. 5Б781  
Розанова В. Н. 5Б800  
Розанцев Э. Г. 5Ж158  
Розентарт М. И. 5М179  
Розенфельд Л. А. 5Б43  
Розинер И. М. 5Г152  
Ройцин А. В. 5Б340  
Романенко Л. И. 5Б44  
Романов Б. А. 5И72  
Романов В. В. 5И189, 5И287, 5К144  
Романов И. Б. 5М250  
Романович И. Ф. 5Г50  
Романовская З. З. 5К259  
Ромм Р. Ф. 5К122  
Ростовцев В. Е. 5П571  
Ростовцева Л. И. 5Л247  
Ротинян А. Л. 5Б738  
Ротмистров М. Н. 5Л269  
Ротинский М. А. 5М121  
Роту Д. 5Н119  
Роян Г. С. 5К446  
Роян С. М. 5К377  
Рубан М. Г. 5К278  
Рубан Ф. И. 5К404  
Рубинштейн А. М. 5Б666  
Рубцов М. В. 5Ж197  
Ружичка Э. 5Д50  
Рукавишников И. А. 5Г81  
Румянцев В. Л. 5Б46  
Русанова М. С. 5Д71  
Русанов А. К. 5Д143  
Рыбанова М. Н. 5К44  
Рыбин В. Р. 5И108  
Рыбичин З. 5И436  
Рыдлин В. Л. 5К39  
Рыспаев С. Р. 5Н344  
Рысс И. Г. 5Б28  
Рыдлин Э. Е. 5Ж25  
Рябов Р. А. 5Б266, 5Б268  
Рябева Ю. В. 5К406, 5К407  
Рябчиков Д. И. 5А23
- С**
- Сабуров Н. В. 5Н68  
Савельев А. Н. 5И108  
Савина А. Е. 5Г51  
Савинцев П. А. 5Б504  
Савицкая Е. М. 5Б835  
Савицкий Г. И. 5И114  
Сагайда Н. А. 5И129  
Садауснайте И. И. 5П658, 5Б794  
Садовников Н. Л. 5П299  
Саенко А. Д. 5П175  
Сайдо П. 5П164  
Сайто К. 5П67  
Сайто М. 5Л1454  
Сайто Х. 5П429  
Сакан К. 5Л195  
Саканура К. 5К394  
Сакота М. 5П370  
Сакураи 5Н29  
Салдадзе К. М. 5Б829, 5Б838  
Салимов М. А. 5П306  
Салли Н. В. 5Б506  
Салская Л. Г. 5Б64  
Самадпаша О. А. 5Б34  
Самарин А. М. 5Б403  
Самарин А. М. 5Б509, 5Б543  
Самарский А. Г. 5М170  
Самойлов О. Я. 5К134  
Самсонов Г. В. 5Б828, 5К244  
Самыкина М. А. 5П659  
Сандлер П. И. 5К144  
Санни П. И. 5М233  
Сано К. 5Л428  
Сантгольцер В. 5Г126  
Салонников Ю. П. 5К117  
Сарахов А. И. 5Б806  
Сасани М. 5Л373  
Сасим А. С. 5М91  
Сато И. 5К204  
Сато К. 5Л429  
Сато Х. 5Н323  
Сатоид Н. 5Л158  
Сауно А. А. 5Г16  
Сафонова Т. С. 5К385  
Саффорд Дж. 5Б29  
Сахновский Н. Л. 5П344  
Саугаса К. 5И116  
Свечнарев И. В. 5Б330  
Седан 5М56  
Сект П. Е. 5М52  
Селезнев А. К. 5Л24  
Селваненко А. С. 5Б306  
Семендеев Б. В. 5М112, 5Б289  
Семененко Д. П. 5М42  
Семениде Е. Г. 5М234  
Семенкин В. М. 5Ж42, 5Ж187  
Семенов А. Д. 5Г142  
Семенова А. С. 5П12  
Семенченко В. К. 5Б467  
Семенченко И. В. 5Б129  
Семернева Г. А. 5Л173  
Сенаторова Е. А. 5М26  
Сендерова В. М. 5Г82  
Сенчило Н. Г. 5Г68  
Сера Т. Я. 5Б283  
Сергеев П. Г. 5П160  
Сергеева Н. М. 5Н221  
Сергиевская С. И. 5К385  
Сергиев С. Р. 5М247  
Сергунская В. П. 5Ж209  
Сердун В. В. 5Б283  
Сериков А. С. 5Б801  
Сибамото 5М3  
Сивоньев Н. В. 5И111  
Сигорянин А. С. 5Б801  
Сидельникова Г. И. 5Б794  
Сидоренкова П. Т. 5Б683  
Сидорина Ю. С. 5И111  
Сидорова Е. К. 5И111  
Сидорова И. М. 5К306, 5К384  
Силаева Е. В. 5Д43  
Симакура Т. 5Л103  
Симанова О. Н. 5К287  
Симанути Г. 5Р22  
Симаона Н. 5Л429  
Симидзу Т. 5Н328  
Симидзу Т. 5П19  
Симоданма М. 5К5  
Симои 5М85  
Симомура К. 5И110  
Симура Х. 5Л160  
Синельников А. С. 5М111  
Синобара К. 5Р29  
Сираянаги 5И171  
Сирбиладзе А. Л. 5И111  
Сисаян Н. М. 5Н270  
Ситков В. Ф. 5Л130  
Скворцова Е. В. 5М117  
Скняпин А. И. 5Н361  
Скляр В. Т. 5Д182  
Скюло А. И. 5М205  
Сколдинов А. П. 5Ж11  
Скотников С. А. 5Л112  
Скребов Г. П. 5Б403  
Сладков А. М. 5Л111  
Слепня Т. А. 5Б527  
Сливнянский А. В. 5Н111  
Смеляга В. П. 5Б725  
Смирнин Г. Н. 5Б801  
Смирнов В. Б. 5Б11  
Смирнов М. В. 5Б760  
Смирнова Г. А. 5Л253  
Смирнова Е. А. 5Б30  
Смирнова Л. А. 5П31  
Смирнова Н. А. 5Б40  
Смуров А. А. 5Г61  
Снегирев Б. Н. 5Б11  
Снесарев К. А. 5И147  
Снетков Н. В. 5П381  
Соболева Г. Н. 5М112  
Соболь В. В. 5Б776  
Согабо 5М56  
Соколов А. Г. 5М9  
Соколов В. А. 5Б11  
Соколов В. Н. 5К94  
Соколов Д. В. 5Ж111, 5Ж187  
Соколов Д. С. 5Г134  
Соколов Я. Н. 5Г69  
Соколова Е. И. 5Н97  
Сокольская А. М. 5Н111  
Соколовский Д. В. 5Б111, 5Л113, 5Н350  
Солдаткин М. Т. 5И111  
Соловьев А. С. 5Б403, 5Б541  
Соловьев Л. К. 5Б2  
Солодина К. К. 5К111  
Солопников К. Н. 5Н111  
Соминский Д. С. 5Н111  
Сомано 5Б264



С. 5В80  
С. 5В81  
С. 5В82  
С. 5В83  
С. 5В84  
С. 5В85  
С. 5В86  
С. 5В87  
С. 5В88  
С. 5В89  
С. 5В90  
С. 5В91  
С. 5В92  
С. 5В93  
С. 5В94  
С. 5В95  
С. 5В96  
С. 5В97  
С. 5В98  
С. 5В99  
С. 5В100  
С. 5В101  
С. 5В102  
С. 5В103  
С. 5В104  
С. 5В105  
С. 5В106  
С. 5В107  
С. 5В108  
С. 5В109  
С. 5В110  
С. 5В111  
С. 5В112  
С. 5В113  
С. 5В114  
С. 5В115  
С. 5В116  
С. 5В117  
С. 5В118  
С. 5В119  
С. 5В120  
С. 5В121  
С. 5В122  
С. 5В123  
С. 5В124  
С. 5В125  
С. 5В126  
С. 5В127  
С. 5В128  
С. 5В129  
С. 5В130  
С. 5В131  
С. 5В132  
С. 5В133  
С. 5В134  
С. 5В135  
С. 5В136  
С. 5В137  
С. 5В138  
С. 5В139  
С. 5В140  
С. 5В141  
С. 5В142  
С. 5В143  
С. 5В144  
С. 5В145  
С. 5В146  
С. 5В147  
С. 5В148  
С. 5В149  
С. 5В150  
С. 5В151  
С. 5В152  
С. 5В153  
С. 5В154  
С. 5В155  
С. 5В156  
С. 5В157  
С. 5В158  
С. 5В159  
С. 5В160  
С. 5В161  
С. 5В162  
С. 5В163  
С. 5В164  
С. 5В165  
С. 5В166  
С. 5В167  
С. 5В168  
С. 5В169  
С. 5В170  
С. 5В171  
С. 5В172  
С. 5В173  
С. 5В174  
С. 5В175  
С. 5В176  
С. 5В177  
С. 5В178  
С. 5В179  
С. 5В180  
С. 5В181  
С. 5В182  
С. 5В183  
С. 5В184  
С. 5В185  
С. 5В186  
С. 5В187  
С. 5В188  
С. 5В189  
С. 5В190  
С. 5В191  
С. 5В192  
С. 5В193  
С. 5В194  
С. 5В195  
С. 5В196  
С. 5В197  
С. 5В198  
С. 5В199  
С. 5В200  
С. 5В201  
С. 5В202  
С. 5В203  
С. 5В204  
С. 5В205  
С. 5В206  
С. 5В207  
С. 5В208  
С. 5В209  
С. 5В210  
С. 5В211  
С. 5В212  
С. 5В213  
С. 5В214  
С. 5В215  
С. 5В216  
С. 5В217  
С. 5В218  
С. 5В219  
С. 5В220  
С. 5В221  
С. 5В222  
С. 5В223  
С. 5В224  
С. 5В225  
С. 5В226  
С. 5В227  
С. 5В228  
С. 5В229  
С. 5В230  
С. 5В231  
С. 5В232  
С. 5В233  
С. 5В234  
С. 5В235  
С. 5В236  
С. 5В237  
С. 5В238  
С. 5В239  
С. 5В240  
С. 5В241  
С. 5В242  
С. 5В243  
С. 5В244  
С. 5В245  
С. 5В246  
С. 5В247  
С. 5В248  
С. 5В249  
С. 5В250  
С. 5В251  
С. 5В252  
С. 5В253  
С. 5В254  
С. 5В255  
С. 5В256  
С. 5В257  
С. 5В258  
С. 5В259  
С. 5В260  
С. 5В261  
С. 5В262  
С. 5В263  
С. 5В264  
С. 5В265  
С. 5В266  
С. 5В267  
С. 5В268  
С. 5В269  
С. 5В270  
С. 5В271  
С. 5В272  
С. 5В273  
С. 5В274  
С. 5В275  
С. 5В276  
С. 5В277  
С. 5В278  
С. 5В279  
С. 5В280  
С. 5В281  
С. 5В282  
С. 5В283  
С. 5В284  
С. 5В285  
С. 5В286  
С. 5В287  
С. 5В288  
С. 5В289  
С. 5В290  
С. 5В291  
С. 5В292  
С. 5В293  
С. 5В294  
С. 5В295  
С. 5В296  
С. 5В297  
С. 5В298  
С. 5В299  
С. 5В300  
С. 5В301  
С. 5В302  
С. 5В303  
С. 5В304  
С. 5В305  
С. 5В306  
С. 5В307  
С. 5В308  
С. 5В309  
С. 5В310  
С. 5В311  
С. 5В312  
С. 5В313  
С. 5В314  
С. 5В315  
С. 5В316  
С. 5В317  
С. 5В318  
С. 5В319  
С. 5В320  
С. 5В321  
С. 5В322  
С. 5В323  
С. 5В324  
С. 5В325  
С. 5В326  
С. 5В327  
С. 5В328  
С. 5В329  
С. 5В330  
С. 5В331  
С. 5В332  
С. 5В333  
С. 5В334  
С. 5В335  
С. 5В336  
С. 5В337  
С. 5В338  
С. 5В339  
С. 5В340  
С. 5В341  
С. 5В342  
С. 5В343  
С. 5В344  
С. 5В345  
С. 5В346  
С. 5В347  
С. 5В348  
С. 5В349  
С. 5В350  
С. 5В351  
С. 5В352  
С. 5В353  
С. 5В354  
С. 5В355  
С. 5В356  
С. 5В357  
С. 5В358  
С. 5В359  
С. 5В360  
С. 5В361  
С. 5В362  
С. 5В363  
С. 5В364  
С. 5В365  
С. 5В366  
С. 5В367  
С. 5В368  
С. 5В369  
С. 5В370  
С. 5В371  
С. 5В372  
С. 5В373  
С. 5В374  
С. 5В375  
С. 5В376  
С. 5В377  
С. 5В378  
С. 5В379  
С. 5В380  
С. 5В381  
С. 5В382  
С. 5В383  
С. 5В384  
С. 5В385  
С. 5В386  
С. 5В387  
С. 5В388  
С. 5В389  
С. 5В390  
С. 5В391  
С. 5В392  
С. 5В393  
С. 5В394  
С. 5В395  
С. 5В396  
С. 5В397  
С. 5В398  
С. 5В399  
С. 5В400  
С. 5В401  
С. 5В402  
С. 5В403  
С. 5В404  
С. 5В405  
С. 5В406  
С. 5В407  
С. 5В408  
С. 5В409  
С. 5В410  
С. 5В411  
С. 5В412  
С. 5В413  
С. 5В414  
С. 5В415  
С. 5В416  
С. 5В417  
С. 5В418  
С. 5В419  
С. 5В420  
С. 5В421  
С. 5В422  
С. 5В423  
С. 5В424  
С. 5В425  
С. 5В426  
С. 5В427  
С. 5В428  
С. 5В429  
С. 5В430  
С. 5В431  
С. 5В432  
С. 5В433  
С. 5В434  
С. 5В435  
С. 5В436  
С. 5В437  
С. 5В438  
С. 5В439  
С. 5В440  
С. 5В441  
С. 5В442  
С. 5В443  
С. 5В444  
С. 5В445  
С. 5В446  
С. 5В447  
С. 5В448  
С. 5В449  
С. 5В450  
С. 5В451  
С. 5В452  
С. 5В453  
С. 5В454  
С. 5В455  
С. 5В456  
С. 5В457  
С. 5В458  
С. 5В459  
С. 5В460  
С. 5В461  
С. 5В462  
С. 5В463  
С. 5В464  
С. 5В465  
С. 5В466  
С. 5В467  
С. 5В468  
С. 5В469  
С. 5В470  
С. 5В471  
С. 5В472  
С. 5В473  
С. 5В474  
С. 5В475  
С. 5В476  
С. 5В477  
С. 5В478  
С. 5В479  
С. 5В480  
С. 5В481  
С. 5В482  
С. 5В483  
С. 5В484  
С. 5В485  
С. 5В486  
С. 5В487  
С. 5В488  
С. 5В489  
С. 5В490  
С. 5В491  
С. 5В492  
С. 5В493  
С. 5В494  
С. 5В495  
С. 5В496  
С. 5В497  
С. 5В498  
С. 5В499  
С. 5В500  
С. 5В501  
С. 5В502  
С. 5В503  
С. 5В504  
С. 5В505  
С. 5В506  
С. 5В507  
С. 5В508  
С. 5В509  
С. 5В510  
С. 5В511  
С. 5В512  
С. 5В513  
С. 5В514  
С. 5В515  
С. 5В516  
С. 5В517  
С. 5В518  
С. 5В519  
С. 5В520  
С. 5В521  
С. 5В522  
С. 5В523  
С. 5В524  
С. 5В525  
С. 5В526  
С. 5В527  
С. 5В528  
С. 5В529  
С. 5В530  
С. 5В531  
С. 5В532  
С. 5В533  
С. 5В534  
С. 5В535  
С. 5В536  
С. 5В537  
С. 5В538  
С. 5В539  
С. 5В540  
С. 5В541  
С. 5В542  
С. 5В543  
С. 5В544  
С. 5В545  
С. 5В546  
С. 5В547  
С. 5В548  
С. 5В549  
С. 5В550  
С. 5В551  
С. 5В552  
С. 5В553  
С. 5В554  
С. 5В555  
С. 5В556  
С. 5В557  
С. 5В558  
С. 5В559  
С. 5В560  
С. 5В561  
С. 5В562  
С. 5В563  
С. 5В564  
С. 5В565  
С. 5В566  
С. 5В567  
С. 5В568  
С. 5В569  
С. 5В570  
С. 5В571  
С. 5В572  
С. 5В573  
С. 5В574  
С. 5В575  
С. 5В576  
С. 5В577  
С. 5В578  
С. 5В579  
С. 5В580  
С. 5В581  
С. 5В582  
С. 5В583  
С. 5В584  
С. 5В585  
С. 5В586  
С. 5В587  
С. 5В588  
С. 5В589  
С. 5В590  
С. 5В591  
С. 5В592  
С. 5В593  
С. 5В594  
С. 5В595  
С. 5В596  
С. 5В597  
С. 5В598  
С. 5В599  
С. 5В600  
С. 5В601  
С. 5В602  
С. 5В603  
С. 5В604  
С. 5В605  
С. 5В606  
С. 5В607  
С. 5В608  
С. 5В609  
С. 5В610  
С. 5В611  
С. 5В612  
С. 5В613  
С. 5В614  
С. 5В615  
С. 5В616  
С. 5В617  
С. 5В618  
С. 5В619  
С. 5В620  
С. 5В621  
С. 5В622  
С. 5В623  
С. 5В624  
С. 5В625  
С. 5В626  
С. 5В627  
С. 5В628  
С. 5В629  
С. 5В630  
С. 5В631  
С. 5В632  
С. 5В633  
С. 5В634  
С. 5В635  
С. 5В636  
С. 5В637  
С. 5В638  
С. 5В639  
С. 5В640  
С. 5В641  
С. 5В642  
С. 5В643  
С. 5В644  
С. 5В645  
С. 5В646  
С. 5В647  
С. 5В648  
С. 5В649  
С. 5В650  
С. 5В651  
С. 5В652  
С. 5В653  
С. 5В654  
С. 5В655  
С. 5В656  
С. 5В657  
С. 5В658  
С. 5В659  
С. 5В660  
С. 5В661  
С. 5В662  
С. 5В663  
С. 5В664  
С. 5В665  
С. 5В666  
С. 5В667  
С. 5В668  
С. 5В669  
С. 5В670  
С. 5В671  
С. 5В672  
С. 5В673  
С. 5В674  
С. 5В675  
С. 5В676  
С. 5В677  
С. 5В678  
С. 5В679  
С. 5В680  
С. 5В681  
С. 5В682  
С. 5В683  
С. 5В684  
С. 5В685  
С. 5В686  
С. 5В687  
С. 5В688  
С. 5В689  
С. 5В690  
С. 5В691  
С. 5В692  
С. 5В693  
С. 5В694  
С. 5В695  
С. 5В696  
С. 5В697  
С. 5В698  
С. 5В699  
С. 5В700  
С. 5В701  
С. 5В702  
С. 5В703  
С. 5В704  
С. 5В705  
С. 5В706  
С. 5В707  
С. 5В708  
С. 5В709  
С. 5В710  
С. 5В711  
С. 5В712  
С. 5В713  
С. 5В714  
С. 5В715  
С. 5В716  
С. 5В717  
С. 5В718  
С. 5В719  
С. 5В720  
С. 5В721  
С. 5В722  
С. 5В723  
С. 5В724  
С. 5В725  
С. 5В726  
С. 5В727  
С. 5В728  
С. 5В729  
С. 5В730  
С. 5В731  
С. 5В732  
С. 5В733  
С. 5В734  
С. 5В735  
С. 5В736  
С. 5В737  
С. 5В738  
С. 5В739  
С. 5В740  
С. 5В741  
С. 5В742  
С. 5В743  
С. 5В744  
С. 5В745  
С. 5В746  
С. 5В747  
С. 5В748  
С. 5В749  
С. 5В750  
С. 5В751  
С. 5В752  
С. 5В753  
С. 5В754  
С. 5В755  
С. 5В756  
С. 5В757  
С. 5В758  
С. 5В759  
С. 5В760  
С. 5В761  
С. 5В762  
С. 5В763  
С. 5В764  
С. 5В765  
С. 5В766  
С. 5В767  
С. 5В768  
С. 5В769  
С. 5В770  
С. 5В771  
С. 5В772  
С. 5В773  
С. 5В774  
С. 5В775  
С. 5В776  
С. 5В777  
С. 5В778  
С. 5В779  
С. 5В780  
С. 5В781  
С. 5В782  
С. 5В783  
С. 5В784  
С. 5В785  
С. 5В786  
С. 5В787  
С. 5В788  
С. 5В789  
С. 5В790  
С. 5В791  
С. 5В792  
С. 5В793  
С. 5В794  
С. 5В795  
С. 5В796  
С. 5В797  
С. 5В798  
С. 5В799  
С. 5В800  
С. 5В801  
С. 5В802  
С. 5В803  
С. 5В804  
С. 5В805  
С. 5В806  
С. 5В807  
С. 5В808  
С. 5В809  
С. 5В810  
С. 5В811  
С. 5В812  
С. 5В813  
С. 5В814  
С. 5В815  
С. 5В816  
С. 5В817  
С. 5В818  
С. 5В819  
С. 5В820  
С. 5В821  
С. 5В822  
С. 5В823  
С. 5В824  
С. 5В825  
С. 5В826  
С. 5В827  
С. 5В828  
С. 5В829  
С. 5В830  
С. 5В831  
С. 5В832  
С. 5В833  
С. 5В834  
С. 5В835  
С. 5В836  
С. 5В837  
С. 5В838  
С. 5В839  
С. 5В840  
С. 5В841  
С. 5В842  
С. 5В843  
С. 5В844  
С. 5В845  
С. 5В846  
С. 5В847  
С. 5В848  
С. 5В849  
С. 5В850  
С. 5В851  
С. 5В852  
С. 5В853  
С. 5В854  
С. 5В855  
С. 5В856  
С. 5В857  
С. 5В858  
С. 5В859  
С. 5В860  
С. 5В861  
С. 5В862  
С. 5В863  
С. 5В864  
С. 5В865  
С. 5В866  
С. 5В867  
С. 5В868  
С. 5В869  
С. 5В870  
С. 5В871  
С. 5В872  
С. 5В873  
С. 5В874  
С. 5В875  
С. 5В876  
С. 5В877  
С. 5В878  
С. 5В879  
С. 5В880  
С. 5В881  
С. 5В882  
С. 5В883  
С. 5В884  
С. 5В885  
С. 5В886  
С. 5В887  
С. 5В888  
С. 5В889  
С. 5В890  
С. 5В891  
С. 5В892  
С. 5В893  
С. 5В894  
С. 5В895  
С. 5В896  
С. 5В897  
С. 5В898  
С. 5В899  
С. 5В900  
С. 5В901  
С. 5В902  
С. 5В903  
С. 5В904  
С. 5В905  
С. 5В906  
С. 5В907  
С. 5В908  
С. 5В909  
С. 5В910  
С. 5В911  
С. 5В912  
С. 5В913  
С. 5В914  
С. 5В915  
С. 5В916  
С. 5В917  
С. 5В918  
С. 5В919  
С. 5В920  
С. 5В921  
С. 5В922  
С. 5В923  
С. 5В924  
С. 5В925  
С. 5В926  
С. 5В927  
С. 5В928  
С. 5В929  
С. 5В930  
С. 5В931  
С. 5В932  
С. 5В933  
С. 5В934  
С. 5В935  
С. 5В936  
С. 5В937  
С. 5В938  
С. 5В939  
С. 5В940  
С. 5В941  
С. 5В942  
С. 5В943  
С. 5В944  
С. 5В945  
С. 5В946  
С. 5В947  
С. 5В948  
С. 5В949  
С. 5В950  
С. 5В951  
С. 5В952  
С. 5В953  
С. 5В954  
С. 5В955  
С. 5В956  
С. 5В957  
С. 5В958  
С. 5В959  
С. 5В960  
С. 5В961  
С. 5В962  
С. 5В963  
С. 5В964  
С. 5В965  
С. 5В966  
С. 5В967  
С. 5В968  
С. 5В969  
С. 5В970  
С. 5В971  
С. 5В972  
С. 5В973  
С. 5В974  
С. 5В975  
С. 5В976  
С. 5В977  
С. 5В978  
С. 5В979  
С. 5В980  
С. 5В981  
С. 5В982  
С. 5В983  
С. 5В984  
С. 5В985  
С. 5В986  
С. 5В987  
С. 5В988  
С. 5В989  
С. 5В990  
С. 5В991  
С. 5В992  
С. 5В993  
С. 5В994  
С. 5В995  
С. 5В996  
С. 5В997  
С. 5В998  
С. 5В999  
С. 5В1000

## Т

Табачников В. 5Н100  
Таганов Н. И. 5П341  
Тагути Т. 5Л575  
Тадокоро А. 5П505  
Танаги С. 5К367  
Танада М. 5Л317  
Танаи С. 5П513  
Танани Э. 5Л100  
Танамура 5П468  
Танамура С. 5М32  
Танано К. 5П273  
Танаки К. 5К79  
Танасима С. 5К361  
Танахаси С. 5П358  
Танахаси Т. 5К362  
Танахаси Т. 5М62  
Танаясу И. 5Л323  
Таналесу М. 5Л323  
Танигути К. 5П359  
Такубо Т. 5К225  
Такура Ц. 5К201  
Такура 5М98  
Танаба К. 5Л182  
Танан Т. 5П289  
Танамото К. 5К367  
Тананана К. 5И252  
Танауги 5М59  
Танауги Х. 5Л593  
Танояма Н. 5Б623  
Тальрозе В. Л. 5Б78  
Тамура К. 5П511  
Танаба 5П357  
Танаба К. 5П398, 5П400  
Танаба М. 5П118  
Танака 5И90  
Танака 5К323  
Танака 5М64  
Танака К. 5Л324  
Танака К. 5Л351  
Танака К. 5Л360  
Танака К. 5Л373  
Танака С. 5Л103  
Танака Я. 5К79  
Тандилова К. В. 5К355  
Тани И. 5Н282  
Тани Х. 5Н282  
Тани Х. 5Н282  
Танигава 5К323  
Танисима М. 5Н205  
Тан Сю-эн 5Б414  
Тарапи В. М. 5Д8  
Татаро С. 5Н113  
Татаров Г. М. 5Н215  
Татаросян Г. Т. 5К362  
Татевосян Е. Л. 5П381  
Татикова 5М35  
Татикова Т. 5П193  
Татикова М. 5Л351

Татихара И. 5К217  
Темнин Д. Е. 5Б505  
Темкин М. И. 5Б646  
Темкина Р. З. 5П92  
Тер-Акопов К. Д. 5П29  
Терентьев А. П. 5К132—  
5К134  
Терентьева В. В. 5И368  
Тер-Саркисян Г. С.  
5Ж144  
Тетерин Е. Д. 5Б43  
Тимофеева М. В. 5П335  
Титлова М. 5Л324  
Титов Н. И. 5Г98  
Титов В. А. 5Н206  
Титов Ю. А. 5Н77  
Титова И. Е. 5Н164  
Тихомиров М. В. 5Б77  
Тихомирова Н. Н. 5Б615  
Тихонов В. Н. 5Д69  
Тищенко Д. В. 5М7  
Тичачун А. М. 5Б292  
Тодани Т. 5Н159  
Тодес О. М. 5К120  
Тойсима Х. 5Л345  
Толкачев В. А. 5Б101  
Толстой Н. А. 5Б289,  
5Б292  
Толчинский И. М. 5П17  
Томашов Н. Д. 5И166,  
5И167, 5И206  
Томашова Г. Н. 5И266  
Томилова Л. В. 5Ж100  
Томинага 5М63  
Тоношмунов В. А.  
5И56  
Тончиев А. В. 5П17  
Торонин А. Н. 5Б864  
Тостановская А. А.  
5Л503  
Тоцуна И. 5Л100  
Трапезникова А. А. 5Б855  
Трапезникова З. А.  
5Б342  
Трапидо Л. С. 5М79  
Трахтенберг Д. М. 5Л246,  
5Л247  
Трахтенберг И. М.  
5И407  
Трескина М. Н. 5Б258,  
5Б284  
Трефилов В. И. 5Б511  
Трофимова И. В. 5К75  
Трубинов В. Ф. 5Н146  
Тугеев К. С. 5П536  
Туманова Т. А. 5Д55  
Тунцкая В. Ф. 5Б297,  
5Б77, 5Б827  
Туркельгауб Н. М.  
5Б810, 5Б813, 5Д161  
Турок М. М. 5И59  
Турчин Ф. В. 5К95  
Турьян Я. И. 5В43  
Туфанов Д. Г. 5И202  
Тышечина О. В. 5К58  
Тадзима 5М35  
Тэрада Р. 5Л182  
Тэрао М. 5Л453  
Тадарона 5К235  
Тюма М. 5Л437  
Тюрин Б. А. 5Г17  
Тютюнинов В. Н. 5И452,  
5Н348

## У

Уваров О. В. 5Б440  
Удальцова Н. И. 5Д39  
Удзумани М. 5П399  
Узина Р. В. 5П346  
Умеда К. 5Л553  
Усенко I. С. 5Г45  
Усиба 5М61  
Усов Ю. Н. 5М177  
Успенский Е. Н. 5И77  
Устинников В. А. 5Н220  
Утикава Х. 5К367  
Утихаси М. 5Л351  
Уткин В. И. 5К382  
Учайкина Р. Ф. 5Б327,  
5Б328, 5Б333  
Уеда И. 5Н171  
Уеда К. 5П397  
Уэни В. 5Н327  
Уэмацу И. 5Р27  
Уэно П. 5Л324, 5Л351  
У Юн-син 5М167

## Ф

Фаденчева А. Г. 5М66  
Файнберг Е. Д. 5К52  
Файнберг Э. З. 5Р16  
Файтельсон Л. 5К413  
Факидов Н. Г. 5Б325,  
5Б335  
Фальковский В. В.  
5И102  
Фастовский В. Г. 5Б793  
Федоренко Н. П. 5Л14  
Федоров А. П. 5И364  
Федоров Е. А. 5И208  
Федоров Н. 5Н131  
Федорова В. В. 5Л22  
Федотов В. П. 5Б509  
Федотова О. Я. 5Р72  
Федотьев Н. П. 5К165,  
5К186  
Феофилакт В. В.  
5К381  
Фертман Г. И. 5Н226,  
5Н276  
Фесенко Н. Г. 5Г138  
Филиппин А. Г. 5Н6  
Финс В. Б. 5Е79  
Филатов И. С. 5Б319  
Филиппова Е. П. 5Ж41  
Филлов В. А. 5И450  
Фингер Г. Г. 5П389  
Финкельштейн А. И.  
5Д178  
Финкельштейн Х. А.  
5Л492  
Фиошин М. Я. 5Б756  
Флейшман Л. Е. 5Н291  
Флис И. Е. 5Д53  
Флиссский М. М. 5К152  
Флорентьев В. Л. 5К133,  
5К134  
Фогельзанд М. Р. 5К352  
Фон Н. В. 5Б559  
Фонин А. В. 5Р39  
Фонтейнес Е. А. 5К186  
Форопонова Н. Л. 5К165  
Форсблом Г. В. 5К50  
Фраднов А. Б. 5Б45  
Фрайфельд Э. Е. 5К400  
Франк-Каменецкий В. А.  
5Б296

Фрейдлин А. С. 5М17,  
5П90  
Френкель П. И. 5П647  
Фридман Е. Е. 5И430  
Фролова З. Н. 5И20  
Фрум Ф. С. 5Д49  
Фрумкин М. Л. 5Н69  
Ф

Хитров В. Г. 5П143  
Хлебородова Р. Т. 5Б863  
Хлопин Н. Я. 5Д17,  
5Д18  
Хлудчева К. И. 5Ж187  
Хлыстов А. П. 5Н154  
Ходанов Г. С. 5Б809  
Ходяк Н. 5П532  
Холькин Ю. И. 5М21  
Холькина А. С. 5М21  
Хольнов Ю. В. 5Б46  
Хомутов Р. М. 5Ж375,  
5Л186  
Хондак И. 5Л351  
Хорн С. 5К103  
Хорина С. 5Л370  
Хорлина И. М. 5Ж249  
Хорошица А. 5П382  
Хорошкова М. Н. 5К116  
Хорькова О. Г. 5П389  
Хосогова У. 5Н137  
Хотин Б. А. 5Б421,  
5Б422  
Хохлов А. 5Н131  
Хрисанфова А. И. 5М112  
Хромченко З. В. 5Б420  
Хрущев Н. С. 5А2, 5А3,  
5А5, 5А8  
Худавердян А. Г. 5Б12  
Худяков В. Л. 5К167  
Ху Лян-фу 5Л119  
Хунджау Г. Г. 5Г151  
Хуцшвили Г. В. 5Б350  
Хуенс У. 5Б29  
Хэ Цин-э 5П309

Ц

Цай Бай-фу 5П308  
Цайлингольд В. Л.  
5П131  
Цаплет А. А. 5Б724  
Цаптаева Н. Е. 5Б43  
Ценов Л. 5Н93  
Церинго М. А. 5Б14  
Цефт А. А. 5Г135  
Цеховольская Д. И.  
5Д111  
Цзи Цао-цзян 5М227  
Цзоу Цан-ду 5Л28  
Цзян Минь 5Л16  
Цзян Цзя-цзи 5П322  
Цзян Чжи-чан 5М167  
Цзян Чжи-чжэнь 5Л29  
Циклис Д. С. 5Б503  
Цируль В. А. 5Н310  
Цискрели Г. Д. 5К416  
Цурута М. 5П422  
Цурута С. 5П273  
Цутия 5М63  
Цутия Т. 5Н383

А

Aasmoth H. L. 5Н5  
Aaron H. S. 5Ж264  
Ababi V. 5Г112, 5Г115  
Abbott M. D. 5М267  
Abe K. 5П376  
Abedi Z. H. 5Л473  
Abraham K. P. 5К226

Ахдадае К. А. 5Ж208  
Апылатников Г. П.  
5Б64  
Аысовский В. К. 5Н365  
Аыто С. П. 5Б20  
Аю Сяо-си 5Б545  
Аян Бао-гун 5П322

Ч

Чалов Н. В. 5М21  
Чалидзе Э. Э. 5Н257  
Чебуриков Ю. А. 5Ж272  
Чельцова Ю. С. 5Н271  
Чен Н. Г. 5Н188  
Чепман В. Р. 5М33  
Червяковский Г. В.  
5Г62  
Черкасов А. С. 5Б102  
Чернева Е. П. 5Б827  
Черненко Н. Ф. 5Б511  
Чернобров С. М. 5Д40  
Чернов Г. М. 5Б420  
Чернов Н. В. 5П623  
Чернова Г. П. 5П167  
Черножук Н. И. 5М190  
Чернокальский Б. Д.  
5Ж266, 5Ж267  
Чернушевич Н. К. 5Г27  
Черняк Н. И. 5Б483,  
5Б63  
Черняк В. Я. 5Е15  
Черняк М. Г. 5К335,  
5П45  
Чертков Б. А. 5Н88  
Четвериков С. Д. 5К230  
Чехлова Н. В. 5Ж99  
Чечерников В. И. 5Б327,  
5Б328, 5Б333  
Чешля Э. Л. 5Н108  
Чжан Вэнь-пин 5Д145  
Чжан Ган 5Д153  
Чжан Го-хан 5К184  
Чжан Фу-лян 5М180  
Чжан Хоу-юань 5К316  
Чжан Хуа 5Л118  
Чжан Чжи-пин 5Ж375  
Чжан Ши-пин 5К381  
Чжоу Гун-ду 5Б204  
Чжоу Бо-цай 5М167  
Чжун А. Н. 5К403  
Чизмаджен Ю. А. 5Б725  
Чирков Н. М. 5Б479  
Чистякова Г. Г. 5Ж96,  
5Ж98, 5М73  
Чжуасели Д. В. 5Б62  
Чумаевский Н. А. 5Д172  
Чумин В. Г. 5Б421  
Чухров Ф. В. 5Г82  
Чэнь Фан-чунь 5Л236  
Чэн Юн-тай 5М227

Ш

Шабалина О. К. 5Б520  
Шайдерова Л. П. 5Ж258  
Шакай С. Ф. 5П75  
Шалаева О. Е. 5Б455  
Шаламова Е. С. 5Н290  
Шалтыко Г. Е. 5М80  
Шапиро А. Е. 5П299  
Шапиро А. С. 5К20  
Шапиро О. Л. 5П323  
Шапошников Г. Н.  
5К379  
Шарапов В. И. 5М234  
Шаронова Н. Ф. 5Н219  
Шарупин Б. Н. 5Б485  
Шафрштейн И. Я. 5К181  
Шахсуварян А. В. 5Н259  
Шахтахтинский Т. Н.  
5Н14  
Шашков В. И. 5К55  
Шашкоу А. Г. 5А18  
Шварц Д. М. 5Л131  
Шварц Е. М. 5Б17  
Шварц Е. Ю. 5Л27  
Шварц К. К. 5Б301  
Шварцман Б. П. 5Б813  
Шварцман Л. Н. 5Б302  
Шведов В. И. 5Ж133  
Шведов В. П. 5Б731  
Шведов В. А. 5П325  
Шведова-Шилова  
К. Д. 5Л460, 5Л541  
Швыдкий М. Я. 5К384  
Шеберстов В. И. 5Л583  
Шевченко В. Б. 5Б432  
Шевчук В. У. 5М200  
Шенна Н. П. 5Л238  
Шейн С. М. 5Л137  
Шейннер Ю. Н. 5Ж3  
Шена Е. Ф. 5Б294  
Шелимов Б. Н. 5Б559  
Шемет Н. Ш. 5Д148  
Шемиян П. Н. 5Н294  
Шендерей Л. И. 5Б503  
Шелелева Е. С. 5М233  
Шепотню О. Ф. 5Ж96,  
5Н364  
Шестакова И. С. 5П623  
Шеянова Ф. Р. 5Д66  
Шибрелева Л. С. 5Ж145,  
5Ж146  
Шидин И. В. 5Б432  
Шилова Е. А. 5П131  
Шилев А. С. 5Б536  
Шиман А. М. 5Н363  
Шиманко Н. А. 5Б119  
Шиманович М. К. 5П1645  
Шиманская Н. С. 5Б415  
Шимкевич С. К. 5Н437

Шипицын С. А. 5Л585  
Шипулин Ф. К. 5Г48  
Широков Е. П. 5Н68  
Шитарева Г. Г. 5Л108  
Шинаков Н. В. 5М88  
Шинков С. В. 5Н98  
Школьников Л. М.  
5Б230  
Шкурпелло В. П. 5Д49  
Шлохова А. В. 5П90  
Шляхников Ю. А. 5Ж34  
Шмелев Г. И. 5Б363  
Шмигальский В. Н.  
5К414  
Шмульович М. М. 5Н364  
Шмуран И. Л. 5П346  
Шостановский М. Ф.  
5П70  
Шпан Е. Ф. 5Б294  
Шпитальный А. С. 5П31,  
5П57  
Шпитальный М. А. 5П31,  
5П57  
Шрабштейн Р. А. 5Н365  
Шрейдер А. В. 5И206,  
5И261  
Штамм Л. К. 5Л246  
Штерберг В. Б. 5Н151  
Шугам Е. А. 5Б230  
Шушин Н. И. 5Ж154  
Шульман М. С. 5Н276  
Шушунов В. А. 5Ж33—  
5Ж35  
Шэнь Ши-кун 5М167  
Шютце В. 5Б34

Щ

Щеглов Н. И. 5Л113  
Щеглова А. П. 5Ж81  
Щеголев Н. В. 5М234,  
5М237  
Щергов Л. Н. 5К51  
Щегрова К. А. 5М190  
Щеколина А. Н. 5Б819  
Щемелева А. А. 5Н139  
Щербак Л. И. 5Ж90  
Щербина К. П. 5Н361  
Шляхников Ю. А. 5Ж33  
Шукарев С. А. 5Б485  
Шукин Г. Е. 5Б46  
Шукина М. Н. 5Л238

Э

Эгава Х. 5П151  
Эдельман Л. И. 5К352  
Эдельман Ш. И. 5М201  
Эдельштейн И. И. 5Г80  
Эйдельман Е. Я. 5М42  
Эмменджян С. П. 5Ж362  
Эпштейн В. В. 5Г153  
Эпштейн В. Г. 5П311

Эрлих Б. М. 5П427  
Эстулин И. В. 5Б10

Ю

Юй Юн-чжун 5М227  
Юмото С. 5П28  
Юриенко А. И. 5Ж269  
Юрьев Ю. К. 5Ж269  
Юрьева А. К. 5П311  
Ютландов И. А. 5Б40

Я

Яблоков В. А. 5Ж35  
Яблоков Ю. В. 5Б40  
Ягитани Г. 5К203  
Ягудин Н. К. 5Б31  
Ядзима М. 5Л401  
Якерсон В. И. 5Б666  
Якимец Е. М. 5Д47  
Якимов А. Ф. 5Н302  
Якимов Н. А. 5Л439  
Яковлев А. И. 5Н11  
Яковлев К. А. 5Ж5,  
5Л14  
Яковлева А. А. 5Б5  
Якушина С. Е. 5Ж26  
Ямаба 5И22  
Ямагата 5М35  
Ямада 5К320  
Ямадзани Т. 5П183  
Ямamoto 5Н222  
Ямamoto М. 5Л230  
Ямамура Р. 5И202  
Ямамура Х. 5Н202  
Яманана Т. 5К134  
Яманов С. А. 5Л505  
Ямаоути С. 5Н1518  
Ямаона 5М232  
Ямаути Г. 5К367  
Ян Вэнь-юань 5Л33  
Яндрианов К. А. 5Н5  
Яно 5И90  
Яно 5К19  
Яно Я. 5Л503  
Яновская Л. А. 5Н5  
Яновский М. И. 5Б5  
5Б812, 5Б88  
Ян Юн-хуэй, 5Л235  
Ярмухамедова Э. И.  
Ясин М. Г. 5П1657  
Яснобулла Х. Р. 5Н5  
Ястребова Л. Н. 5Н5  
Ясунага 5М62  
Яхонтов Л. И. 5Н5  
Яхонтова В. Е. 5Б5  
Яхонтова Л. Ф. 5Б5  
Яхонтова Н. Е. 5Н5  
Яцковский Т. Т. 5М5  
Яшина Р. С. 5Г96

Adkins R. 5Н387  
Adler J. 5Б602  
Adler T. K. 5Ж11  
Aderova E. 5Ж348  
Adolphi H. 5Л547  
Adrian P. 5Л258  
Aehneit W. R. 5Ж287  
Agnello E. J. 5Л396,  
5Л409—5Л411

Agster A. 5П590  
Aguilar-Santos G. 5Ж361  
Ahmad Motahari 5П602  
Ahrens L. H. 5Д115  
Alba K. 5Д77  
Ainsworth F. G. 5Н387  
Aixnerová M. 5Л275  
Akagami T. 5Б198  
Akahori Y. 5Ж53

Akasaka T. 5П345  
Akazome G. 5Ж27  
Akiyoshi M. 5Н250  
Alary J. 5Ж356  
Albert A. 5Ж11  
Albert Ph. 5Б6  
Albertz D. 5Ж272  
Albrecht O. 5П144  
Alburger D. E. 5Б2

- M. 5H427  
 I. B. 5B10  
 IO  
 мун 5M227  
 5P28  
 A. H. 5H  
 K. 5H311  
 H. A. 5H  
 Я  
 A. 5H335  
 IO. B. 5B  
 T. 5H203  
 H. K. 5H312  
 P. 5H401  
 H. 5H606  
 M. 5H467  
 Ф. 5H302  
 A. 5H339  
 A. H. 5H317  
 K. A. 5H35  
 A. A. 5H3  
 C. E. 5H3  
 M235  
 5B36  
 520  
 T. 5H183  
 H222  
 P. 5H230  
 P. 5H202  
 X. 5H202  
 5K134  
 A. 5H305  
 C. 5H1518  
 1232  
 5K367  
 5H1657  
 5H333  
 K. A. 5H3  
 1593  
 A. 5H  
 M. H. 5H  
 E58  
 Я. 5H235  
 ова Э. 5H  
 5H1657  
 X. P. 5H  
 J. H. 5H  
 M62  
 I. H. 5H  
 B. E. 5H  
 A. 5H  
 H. E. 5H  
 T. T. 5H  
 C. 5H96  
 5H343  
 5H27  
 5H250  
 5H356  
 5H11  
 5B6  
 5K272  
 5H144  
 E. 5E2
- Alden T. H. 5E24  
 Aldrich L. C. 5H488  
 Aldridge C. L. 5H167  
 Aleixandre V. 5K290  
 Alexander K. F. 5B32  
 Algieri S. 5H343  
 Ali Naghi Akhavan Nia-  
 ki 5B73  
 Ali S. A. 5B857  
 Alkonyi I. 5H80  
 Allan Z. J. 5H205  
 Allday C. 5K62  
 Allegra G. 5B50  
 Allemann R. T. 5K10  
 Allinger J. 5H7  
 Allinger N. L. 5H7  
 Allison W. R. 5H108  
 Allred E. L. 5H95  
 Allured S. E. 5H157  
 Almasi M. 5H371  
 Almenningsen A. 5B138  
 Altrogge L. 5H36  
 Alvarez J. C. 5H54  
 Amakasu O. 5B280  
 Ambekar V. R. 5H234  
 Ambros D. 5H9  
 Amerine M. A. 5H253  
 Amlard G. 5H389, 5H394  
 Amin G. C. 5K163  
 Anand V. D. 5H89  
 Anas T. 5H150  
 Ancusa M. 5H308  
 Anderau W. 5H215  
 Anders E. 5H31  
 Anders H. 5H271  
 Anders O. U. 5H110  
 Andersén S. A. 5H134  
 Anderson B. W. 5H38  
 Anderson F. B. 5H293  
 Anderson G. W. 5H389  
 Anderson H. H. 5H14  
 Anderson H. H. 5H185  
 Anderson L. E. 5H502  
 Anderson P. W. 5B475  
 Anderson R. B. 5B660  
 Anderson S. 5K296  
 Anderson W. 5H127  
 Anderson O. 5H481  
 Andreotti R. 5H92  
 Andres F. H. 5K372  
 Andrews E. B. 5K128  
 Andricux J. L. 5K82  
 Anex B. G. 5E260  
 Angerstein-Kozłowska H.  
 5B755  
 Ankel T. 5H126  
 Anker-Rash O. 5K18  
 Anno T. 5H239  
 Annecchiarico P. J.  
 5B820  
 Anner G. 5H444  
 Anson H. D. 5H106  
 Antal P. 5H151  
 Antila M. 5H107  
 Antognini J. 5H1570,  
 5H1571  
 Anton A. 5H97  
 Antona M. 5H264  
 Antos K. 5H121  
 Ant-Wuorinen O. 5H445  
 Aoki T. 5H360  
 Appell H. R. 5M279  
 Applequist D. E. 5H68  
 Arai T. 5E757
- Arakawa H. 5B46  
 Arakawa M. 5B868  
 Araki C. 5P76  
 Aranyi A. 5H169  
 Archibald R. C. 5M175  
 Areekul S. 5H497  
 Arey W. F. 5M171  
 Arey W. F., Jr 5M264  
 Aries R. 5H279  
 Ariga K. 5H36  
 Aris R. 5H130  
 Arizan D. 5H258  
 Armbruster J. C. 5H143  
 Armeanu V. 5B40, 5H62  
 Armour L. 5M216  
 Armstrong A. A. 5H1523  
 Armstrong W. E. 5M277  
 Arndt H. 5K214  
 Arnett E. M. 5H88  
 Arnold G. W. 5B255  
 Arnold Z. 5H382, 5H77  
 Arns R. G. 5B417  
 Aroney M. 5B190  
 Arsenault G. P. 5H105  
 Arthur J. C. 5H1524, 5P33  
 Artman J. O. 5B345  
 Asami H. 5H1557  
 Ashley F. N. 5H340  
 Ashton F. C. 5H154  
 Asprey L. B. 5K14  
 Assarsson G. O. 5E523  
 Atkinson J. R. 5H175  
 Atkinson J. T. N. 5K169  
 Augusta J. 5K297  
 Augustine P. 5B374  
 Aukrust E. 5B155  
 Aumüller W. 5H318  
 Autenrieth H. 5K115  
 Avachian A. 5H1538  
 Avram M. 5H69  
 Awad W. I. 5H143  
 Axelrod J. M. 5H21  
 Axelrod L. R. 5H190  
 Axford R. D. 5H122  
 Ayata A. 5H148  
 Ayer W. A. 5H408  
 Ayers G. W. 5H111  
 Aylett B. J. 5E31  
 Ayimore D. W. 5B608  
 Ayres W. M. 5H16  
 Azamon S. A. 5H224  
 Azou P. 5H143
- B  
 Baars J. H. 5M196  
 Babayan V. K. 5H386  
 Babcock R. H. 5H316  
 Bablik H. 5H236  
 Babos B. 5H142  
 Babulal S. 5B412  
 Bach B. B. 5H74  
 Bachmann P. 5H228  
 Bachmann R. 5H145  
 Back E. 5H435  
 Bäckström G. 5B409  
 Bacon G. E. 5E239  
 Bacquias G. 5K170  
 Bácskay G. 5H142  
 Baczyńska K. 5H448  
 Badger G. M. 5H149,  
 5H150  
 Badonsky J. 5H101  
 Baehr H. D. 5H55
- Bahadur J. 5B385  
 Bailar J. C. 5B59  
 Bailar J. C. 5H7  
 Bailey D. L. 5H163  
 Bailey E. J. 5H333  
 Bailey W. R. 5H172  
 Baird F. G. 5B13  
 Bajer J. 5H96  
 Bajnok I. 5H66  
 Baker B. R. 5H263  
 Baker G. 5H7  
 Baker R. 5H210  
 Baker R. G. 5H1555  
 Bakker L. 5K126  
 Balakrishnan K. 5H248  
 Balasubramanian S. K.  
 5H317  
 Balbi G. 5H237  
 Baldwin P. 5H139  
 Balestic F. 5H202  
 Ballian R. 5B469  
 Baliu S. 5H258  
 Ball R. G. 5H70  
 Balla M. 5H610  
 Balog A. 5H46  
 Balogh G. 5B51  
 Balon W. J. 5H172  
 Baltes B. J. 5H443  
 Bamford C. H. 5H405  
 Ban D. 5H1621  
 Ban Y. 5B175  
 Bandel W. 5H1525  
 Banerjee D. K. 5H317  
 Banerjee S. B. 5B108  
 Banerjee S. C. 5B487  
 Banfield J. E. 5H183,  
 5H203  
 Banham M. F. 5B41  
 Banks E. 5B278  
 Banks R. L. 5M282  
 Bannister H. 5H62  
 Bansal T. D. 5E73  
 Bar F. 5B95  
 Baran J. S. 5H426  
 Barber M. S. 5B187  
 Barčić I. 5K369  
 Barbier M. J. 5B761  
 Bardin P. C. 5H243  
 Bardoděj Z. 5H417  
 Bardoneschi R. 5H383  
 Barker C. C. 5B127  
 Barker N. G. 5H322  
 Barlaup A. 5A22  
 Barnard R. D. 5H152  
 Barnes J. M. 5H499  
 Baron G. 5H28  
 Barosu M. 5K140  
 Barrer R. M. 5B265  
 Barrett J. C. 5H435  
 Barrington R. R. 5K136  
 Barrow R. F. 5B90,  
 5B491  
 Barrows H. L. 5H63  
 Barsky G. 5H386  
 Bartell L. S. 5B774  
 Bartels-Keith J. R.  
 5H401  
 Bártfay J. 5H233  
 Barth V. 5H40  
 Barth W. 5H39  
 Bartha Z. 5H360  
 Bartlett J. H. 5H137  
 Bartolomeo F. A. 5H119  
 Barton C. J. 5B518
- Barton D. H. R. 5H332,  
 5H333  
 Barton P. B. 5H32  
 Barton R. S. 5H14  
 Baruffini A. 5H245  
 Basak N. G. 5M102  
 Basden K. S. 5M113  
 Bass M. H. 5H466  
 Bastiansen O. 5B138  
 Bastien P. 5H143  
 Basu A. N. 5M181  
 Bates D. R. 5B94  
 Batique G. 5M254  
 Batta I. 5B631  
 Battino R. 5B534  
 Battles M. 5H1620  
 Bauche P. 5M28  
 Baudin J. 5H160  
 Bauer C. D. 5H176  
 Bauer H. 5H110  
 Bauer H. H. 5B729  
 Bauer M. 5H457  
 Bauman R. P. 5B278  
 Baumann E. 5H123  
 Baumann F. 5H1221  
 Bausch S. 5H378  
 Bauschinger C. 5H430  
 Baxendale L. S. 5H451  
 Bayer E. 5H10  
 Bayley C. H. 5B37  
 Bazant V. 5H255, 5H256,  
 5H124, 5H196, 5H164  
 Beachem M. T. 5H1612  
 Beadell D. A. 5H111  
 Beal W. 5H1559  
 Beale H. J. 5B18  
 Beals M. D. 5K341  
 Beaulieu F. E. 5B5  
 Beard J. S. 5K61  
 Beare C. H. 5H362  
 Bearman R. J. 5B466  
 Beaton J. M. 5H408  
 Beattie W. H. 5B853  
 Beaudry B. J. 5B218  
 Beaver D. J. 5H394  
 Bechtol L. D. 5H455  
 Bechyne S. 5H444  
 Beck E. S. 5H120  
 Beck M. T. 5H10  
 Becker E. W. 5B443  
 Becker F. 5H125  
 Becker G. 5H225, 5H283  
 Becker J. E. 5H187  
 Becker K. 5H165  
 Becker W. 5H195  
 Bednák J. 5B674, 5B837  
 Bednars C. 5M290  
 Bednarska D. 5H282  
 Becken D. W. 5H100  
 Beenakker J. J. M. 5B387  
 Beevers J. R. 5H183  
 Behrendt D. R. 5B331  
 Behrens U. 5H174  
 Bejot C. 5M198  
 Bekoe D. A. 5B234  
 Bélaik J. 5K84  
 Belford D. S. 5H509  
 Belford T. N. 5K62  
 Bell G. 5K249  
 Bellamy L. J. 5B177,  
 5B201  
 Belleli T. 5H531, 5H599  
 Bellemans A. 5B772  
 Belles F. E. 5B600
- Beltrame P. 5B564  
 Benbenek S. 5H111  
 Bendisch R. 5H365  
 Benes J. 5B677  
 Beneš J. 5H1164  
 Beneš V. 5H343  
 Benesovsky F. 5B313  
 Benisek L. 5H1593  
 Benitez V. R. 5H227  
 Benk E. 5H165  
 Bennett R. C. 5K97  
 Bennett R. E. 5H205  
 Bennett R. G. 5B86  
 Bennett S. J. 5B63  
 Benoit G. 5H170  
 Benson G. C. 5H484  
 Bentley E. W. 5H457  
 Bentley R. E. 5H127  
 Benzie R. J. 5H174  
 Beograd N. 5H115  
 Beran K. 5H1281  
 Beránek J. 5H393  
 Berard W. N. 5H1579  
 Berbalk H. 5H314  
 Bercau J. R. 5H1600  
 Berchet G. 5H98  
 Beretvas H. S. 5H332  
 Berg C. H. O. 5H258  
 Berg H. W. 5H250  
 Berg P. W. 5H318  
 Berger L. 5H1325  
 Berggren J. 5H694  
 Bergh S. S. 5H129  
 Bergh S. W. 5H129  
 Bergman W. E. 5H183  
 Bergmeister E. 5H110  
 Berka I. 5B56  
 Berl W. G. 5B595  
 Berlin A. J. 5B196  
 Berliner V. R. 5H444  
 Bernan R. M. 5B260  
 Bernardoni E. A. 5H176  
 Bernasconi R. 5H93  
 Berndt F. A. 5H190  
 Berndorf A. 5B65  
 Berne E. 5B69  
 Bernhard H. 5H174  
 Bernhardt C. J. 5K417  
 Beroza M. 5H191  
 Berry C. R. 5B23  
 Beraon J. A. 5H194  
 Berther C. 5H99  
 Berti G. 5H112, 5H167  
 Bertin D. 5H464  
 Bertossa G. 5H65  
 Bertrand A. 5H228  
 Berty J. 5H142  
 Betts J. F. 5B774  
 Bey W. 5H296  
 Bhargava P. N. 5H508  
 Bhat A. N. 5H42  
 Bhattacharyya M. S.  
 5H351  
 Bhattacharyya S. C.  
 5H398  
 Bhattacharjee S. K. 5B26  
 Bhimasenachar J. 5B696  
 Bianchi S. 5H116  
 Bible R. H. 5H393  
 Bickelhaupt P. 5H408  
 Bickford W. G. 5H385  
 Bieg 5H139  
 Bieger H. 5H423  
 Biel J. H. 5H213, 5H381



- Bien H. S. 5J1221  
 Biens O. 5H288  
 Biernat J. 5E768  
 Biezunski G. 5H138  
 Bigler H. P. 5I149  
 Bignotti A. M195  
 Bigorgne M. 5B146  
 Bigotto M. R. 5H414  
 Bilgrami S. A. 5G47  
 Billeter G. 5I162  
 Billeter J. R. 5J1414  
 Bindacz L. 5K46  
 Bindal V. N. 5E399  
 Binkówna A. 5E639  
 Bird C. W. 5B708  
 Birjac I. 5K232  
 Birky M. M. 5E486  
 Briogeanu C. 5K252  
 Birman J. L. 5E295  
 Biró A. 5E59  
 Biron M. 5P329  
 Birthier R. 5M74  
 Birtley W. B. 5E6  
 Birum G. H. 5J1436  
 Bishop C. T. 5P78, 5P80  
 Bisschop A. P. 5P41  
 Bistline R. G. 5J1119  
 Bitnar A. 5H38  
 Bjerninger S. 5I159  
 Björge B. 5E515  
 Black R. H. 5H398  
 Blackman P. G. 5H387  
 Bláha L. 5K348, 5K349  
 Blahník R. 5K240  
 Blais N. C. 5E64  
 Blake G. G. 5E60  
 Blakely C. F. 5E573  
 Blanchard R. A. 5J1470  
 Blanchier M. 5H243  
 Blank F. 5P78  
 Blank K. 5E405  
 Błaszczak J. 5J1138  
 Blazaj A. 5I1640  
 Blecha O. 5K84  
 Bleiberg M. L. 5E260  
 Blinc R. 5E184  
 Bloch H. S. 5J1445, 5H406  
 Block R. C. 5E33  
 Blohm S. G. 5H422  
 Bloodgood Don E. 5H302  
 Bloom B. M. 5J1396, 5J1452  
 Bloom H. 5E719  
 Blosser R. O. 5I1452  
 Blow D. M. 5E210  
 Bluestone H. 5J1536  
 Blum D. 5J1547  
 Blum I. 5M45  
 Blundell R. W. 5H386  
 Blyholder G. 5E661  
 Blythe A. R. 5E383  
 Boag J. W. 5E183  
 Boato G. 5E494  
 Bobák A. 5J1163  
 Boberg F. 5K179  
 Bobeth W. 5I1594  
 Bobrański B. 5K162  
 Bock E. G. 5I112  
 Böckmann K. 5J1214  
 Bockris J. O. M. 5E719  
 Bodamer G. W. 5K211  
 Boehme W. R. 5J1350  
 Boethin T. 5K212  
 Boggs J. E. 5E568  
 Boggs M. M. 5H70, 5H72  
 Bohart C. S. 5H70  
 Bohdanecky M. 5P56  
 Böhm O. 5H158  
 Böhm R. 5I1191  
 Böhme F. 5I23  
 Bohnes H. 5H163  
 Boile W. 5H426  
 Boileau J. 5J1188  
 Bokadia M. M. 5K400  
 Bolchi F. 5M45  
 Bombara G. 5K158  
 Bondi R. 5H155  
 Böni L. 5P466  
 Bonilauri D. 5M231  
 Bonnell W. S. 5M162  
 Bonnett R. 5K408  
 Bonniaud R. 5H399  
 Bonzagni F. A. 5I1149  
 Boon J. W. 5H239  
 Boord C. E. 5K71  
 Booth D. 5B71  
 Booth H. 5I1650  
 Borchert O. 5I1259  
 Borelli M. 5H357  
 Borger W. 5H405  
 Borgioli N. 5H307  
 Borgia B. 5E220  
 Boring J. R., III 5H294  
 Born H. J. 5J1102  
 Borovička M. 5K348  
 Borsten H. 5I1564  
 Bose A. N. 5H73  
 Bose J. L. 5K169  
 Bose S. 5E569  
 Bose S. M. 5I1626  
 Bosse R. 5I1633  
 Bottazzi H. J. 5E30  
 Böttger O. 5E271  
 Böttger S. 5H311  
 Bouch W. E. 5M202  
 Boucherle A. 5K125, 5K356  
 Bourbin P. J. 5M307  
 Bouron A. 5M120  
 Bouvier J. 5K397  
 Bovey H. J. 5K49  
 Bovina T. A. 5E587  
 Bowen J. E. 5M245  
 Bowers C. E. 5K71  
 Bowers F. A. 5K106  
 Bowman E. R. 5K355  
 Bown M. G. 5E228  
 Boyett C. B. 5K216  
 Boys S. F. 5E66  
 Braasch H. 5E55  
 Brabbs T. A. 5E600  
 Bradbury J. T. 5M176  
 Bradley J. S. 5M335  
 Bradley J. W. 5J110  
 Bradsher C. K. 5K205  
 Bradstreet S. W. 5K326  
 Brady R. O. 5K413  
 Brady R. R. 5H229  
 Bragg R. H. 5E852  
 Braileanu C. 5J1262  
 Braithwaite R. L. 5H348  
 Bratner K. 5J132  
 Branny K. 5I1232  
 Bräuer M. 5I1563  
 Braun D. P. 5J1603  
 Braun J. 5K264  
 Bredel V. 5E32  
 Brehm A. E. 5M327  
 Breisacher P. 5E595  
 Breitner E. 5E650  
 Brennan E. W. 5M330  
 Brewster H. M. 5E589  
 Brewster R. Q. 5K286  
 Breyer B. 5J183  
 Brichard E. 5K332, 5K338  
 Briceux-Grégoire S. 5K379  
 Brida J. 5I1163  
 Bride M. H. 5E127  
 Briegleb G. 5E1  
 Briggs L. H. 5E172  
 Brill R. 5E213  
 Britton E. C. 5J1544  
 Brock G. E. 5E211  
 Brockhouse B. N. 5E250  
 Brockman J. A. 5J1320  
 Brockmann K. 5M260  
 Broderick A. E. 5I1133  
 Brodersen K. 5I1151  
 Bröhler B. 5I1161  
 Brodia H. P. 5E99  
 Brooker L. G. S. 5J1595  
 Brooks R. R. 5J1115  
 Brouillard R. E. 5I1298  
 Brown A. W. A. 5J1473  
 Brown B. R. 5K400  
 Brown H. C. 5K209, 5K242  
 Brown J. E. 5M320  
 Brown J. L. 5H366  
 Brown K. M. 5M286  
 Brown M. S. 5K390  
 Broyles A. A. 5E393  
 Brož J. 5E326  
 Bruce G. 5J1419  
 Bruchhausen F. 5K361  
 Bruckner V. 5K212  
 Bruckner Z. 5I1360  
 Brueckner K. A. 5E475  
 Bruggen B. 5I1246  
 Brugger F. 5I1654  
 Brugger H. 5K333  
 Brunelle M. F. 5H410  
 Brunnsteiner F. 5K307  
 Bruno E. 5H265  
 Bruns R. 5H328  
 Bruylants A. 5K273  
 Bruyn P. 5K141  
 Bruzzone M. 5I1317  
 Bryant L. D. 5H389  
 Bryl T. 5E675  
 Brzostowski H. W. 5J1522  
 Brzozowski Z. 5K224  
 Bube R. H. 5E274  
 Büchel K. H. 5K171  
 Büchi G. 5K309  
 Büchner K. 5J179  
 Buchsachacher P. 5K408  
 Buchschieß-Pauletz E. 5M243  
 Buck-Hansen G. 5J199  
 Buckmann J. P. 5M331  
 Budd W. E. 5H373  
 Buděšinský B. 5J1275  
 Buděšinský Z. 5J1337  
 Budnikow P. P. 5K368  
 Bühler A. 5J1209  
 Buksa M. 5J1138  
 Bukowski Z. 5E658  
 Bulgina D. 5I1365  
 Bunge M. 5J1163  
 Bunt E. A. 5E578  
 Bunton C. A. 5K31  
 Burbridge B. 5M275, 5B276  
 Burbutis P. P. 5J1501  
 Burcik E. J. 5E860  
 Burden G. S. 5J1490  
 Burg A. B. 5B23, 5P71  
 Burger M. 5H281  
 Burgess S. G. 5H345  
 Burkhardt R. 5H263  
 Burnett G. M. 5P45  
 Burney D. E. 5J1144  
 Burns J. A. 5M162  
 Burris W. A. 5K307  
 Burton L. K. 5I127  
 Burwell J. R. 5E42  
 Burwell R. L. 5E707  
 Bushnell J. D. 5M297  
 Bussiere de Nercy 5E38, 5E49  
 Bustelo D. A. 5E26  
 Buswell A. M. 5H294  
 Butcher K. L. 5H27  
 Butler B. P. 5H212  
 Butler D. 5J1532  
 Butler D. W. 5H351  
 Butler F. P. 5H409  
 Butt F. J. 5H5  
 Buttrey J. W. 5E852  
 Buu-Hoi N. P. 5K152, 5K153, 5K180

## C

- Cadot P. 5K140  
 Caflisch C. 5K209  
 Cahill J. A. 5E401  
 Cahoon N. C. 5E758  
 Caillère S. 5B29  
 Cairns T. L. 5K274  
 Calderbank A. 5J1539  
 Calderon R. 5H359  
 Calderoni E. 5E5  
 Caldin E. F. 5E567  
 Caldwell J. R. 5I141, 5I1409  
 Callaway J. 5E252  
 Calu C. 5E52  
 Calus W. F. 5H96  
 Calvin G. 5K279  
 Camera E. 5J1605  
 Cameron A. 5M71  
 Cameron A. 5H168  
 Campbell A. D. 5K38  
 Campbell J. C. 5H70  
 Campbell J. E. 5J151  
 Campbell K. S. 5I1539  
 Campbell R. D. 5K216  
 Canady W. J. 5E75  
 Canarios C. M. 5I131  
 Cancea M. 5J1258  
 Cannon P. 5E710, 5E792  
 Canterino P. J. 5I1121  
 Cape J. 5E300  
 Capella P. 5H342, 5H362  
 Caplan D. 5E609  
 Cappellina P. 5E766  
 Capps D. B. 5I1411  
 Carballo R. M. 5B26  
 Carbon J. A. 5J1312  
 Carbonell J. 5I1558  
 Cardinaud R. 5E532  
 Carey P. A. 5K122  
 Carlo V. 5M228  
 Carlogan C. 5M197  
 Carlson P. E. 5K332  
 Carlson A. A. 5B35  
 Carlson R. O. 5E267  
 Carni A. 5K59  
 Carniel P. L. 5H277  
 Carobbi G. 5I10  
 Carraz G. 5K125  
 Carruthers A. 5H292, 5H293  
 Carter J. W. 5H92  
 Casanova G. 5E494  
 Casas-Lucas J. F. 5H8  
 Casassa E. F. 5P8  
 Casely R. E. 5H372, 5H373  
 Casoli U. 5H92  
 Caßbaum H. 5J336  
 Cassidy W. 5H346  
 Castello D. C. 5H354  
 Catanzaro E. W. 5J131  
 Cava M. P. 5K138, 5K139  
 Cavina G. 5J1294  
 Ceausescu D. 5H308  
 Cella J. A. 5J142  
 Celmer W. D. 5K376  
 Cereide J. 5J1368  
 Čermák J. 5J1123  
 Cernasov N. 5H2  
 Cerny J. 5K188  
 Černý M. 5I186  
 Černý S. 5E57  
 Cerral E. 5K9  
 Červený Z. 5K280  
 Čestoni D. J. 5J19  
 Cevolani M. 5E37  
 Chakrabarty S. K. 5M24  
 Chakravarti D. 5K353  
 Chakravarti R. N. 5K359  
 Chakravarty A. C. 5I1524  
 Chamberlin E. M. 5J1420, 5J1424  
 Chang R. W. H. 5J1322  
 Chang S. L. 5H297  
 Chantry G. W. 5E144  
 Chao E. C. T. 5E220  
 Chao-Ortega F. 5E763  
 Char T. L. R. 5K185  
 Charlett S. M. 5I1592  
 Charsley P. 5E375  
 Chattfield H. W. 5H255, 5H289  
 Chatterjee H. 5I1527  
 Chatterji A. C. 5E798  
 Chaturvedi R. K. 5B34  
 Chemerda J. M. 5J1424, 5J1424  
 Chemla M. 5E434  
 Cheng F. W. 5E70  
 Cheng S. I. 5E586  
 Cherbuliez E. 5J130  
 Chermin H. A. G. 5E551  
 Chiaverina J. 5I1484  
 Chihara Y. 5K23  
 Chinoporus E. 5I165  
 Chintescu G. 5H118  
 Chirila V. 5I149  
 Chirudoglu G. 5K312  
 Chochołac M. 5M44  
 Chodkiewicz W. 5K140

Choquet 5B  
 Chovin P.  
 Choyke W.  
 Christel E.  
 Christensen  
 Christenson  
 Christian C.  
 Christie J.  
 Chulanovski  
 5J112  
 Cieplinski  
 Ciešlik S.  
 Cier H. E.  
 Cieszyński  
 Ciganek E.  
 Cihelka B.  
 Cingolani I.  
 Cioban N.  
 Ciobanu N.  
 Ciogolea G.  
 Cipriano A.  
 Čižinský Z.  
 Clapa M. 5  
 Clar E. 5J  
 Clark A. G.  
 Clark C. C.  
 Clarke A. I.  
 Clark-Lewis  
 Classon D.  
 Clavirino C.  
 Clayton H.  
 Cleff A. 5  
 Cleek G. W.  
 Clement R.  
 Clikeman I.  
 Clinkenhear  
 5M226  
 Clinton R.  
 Clock G. R.  
 Closs G. L.  
 Coates G.  
 Coates K.  
 Coates R.  
 Coche A.  
 Cochran W.  
 Cockayne B.  
 Cockerberg  
 Cohen A.  
 Cohen B. I.  
 Cohen P.  
 Cohen S. H.  
 Cole H. 5I  
 Colebrook  
 Coleman N.  
 Colhoun E.  
 Colin P. G.  
 Collins G.  
 Collins R.  
 Collins S. C.  
 Combs C. M.  
 Comrie A.  
 Comstock A.  
 Comyns A.  
 Conklin J.  
 Connell L.  
 Connolly B.  
 Connor H.  
 Conradin F.  
 Constantine  
 Constantini  
 Converse A.  
 Conway B.  
 Cook C. D.

- Choquet 5B30  
Chovin P. 5D133  
Choyke W. J. 5B298  
Christel E. 5H122  
Christensen E. V. 5J1251  
Christenson R. M. 5H1276  
Christian C. M. 5H163  
Christie J. H. 5B72  
Chulanovskil V. M. 5D112  
Cieplinski E. W. 5D1152  
Ciešlik S. 5D1132  
Cier H. E. 5M302  
Cieżyński T. 5J1274  
Ciganek E. 5H9  
Cihelka B. 5H1247  
Cingolani E. 5J1294  
Ciohan N. 5H78  
Ciohanu N. 5H78  
Ciolegoa G. 5D57  
Cipriano A. L. 5H1355  
Čižinský Z. 5K24  
Cjapa M. 5J140  
Clar E. 5J1224  
Clark A. G. 5H239  
Clark C. C. 5K74  
Clarke A. E. 5B584  
Clark-Lewis J. W. 5H397  
Classon D. H. 5H28  
Clavarino C. P. 5M163  
Clayton H. 5H1641  
Cleff A. 5B502  
Clek G. W. 5K227  
Clement R. A. 5B571  
Clikeman F. M. 5B22  
Clinkenbeard W. L. 5M226  
Clinton R. O. 5J1395  
Clock G. E. 5H1355  
Closs G. L. 5H408  
Coates G. E. 5H279  
Coates K. B. 5H268  
Coates R. R. 5E16  
Coche A. 5E423  
Cochran W. 5B250  
Cockayne B. 5B217  
Cockelbergs R. 5B288  
Cohen A. J. 5E257  
Cohen B. L. 5B24  
Cohen P. 5H399  
Cohen S. H. 5B39  
Cole H. 5E211  
Colebrook L. D. 5B172  
Coleman N. T. 5H109  
Colhoun E. H. 5J1487  
Collin P. G. 5J145  
Collins G. F. 5H63  
Collins R. F. 5J1340  
Collins S. C. 5K91  
Combe C. M. 5B323  
Comrie A. A. D. 5H246  
Comstock A. J. 5K98  
Comyns A. E. 5B55  
Conklin J. E. 5H1517  
Connell L. P. 5H385  
Connolly B. R. 5B177  
Connor H. 5H206  
Conradin P. 5J165  
Constantinescu C. 5H78  
Constantinide A. 5J1258  
Converse A. O. 5H37  
Conway B. E. 5B752  
Cook C. D. 5J1509  
Cook G. B. 5B66  
Cook M. A. 5B593  
Cooke S. L. 5B754  
Cookson R. C. 5B708  
Cooper F. P. 5P80  
Cooper G. T. 5H59, 5H61  
Cooper I. 5H33  
Coover H. W. 5J1545  
Coover H. W. 5P408, 5H1409, 5H413  
Copan T. P. 5B616  
Cope A. C. 5H9  
Copelin H. B. 5J161  
Coppa-Zuocari G. 5H116  
Corbett J. M. 5J1565  
Corcoran W. H. 5H107  
Cordeiro J. M. 5H210  
Coremans J. J. 5B387  
Coriou 5H190  
Cornides I. 5B76  
Corradini P. 5B50, 5P4  
Corsano S. 5H343  
Corvin I. 5B552  
Coryell C. D. 5B410  
Cosma V. 5J1258  
Costache C. 5H12  
Costinescu P. 5D62  
Costoulas A. J. 5B166  
Cotti L. 5H605  
Cotton F. A. 5B137, 5B153, 5B194  
Cotton R. A. 5H192, 5H193  
Coulomb P. 5H168  
Coulson C. A. 5B67  
Coulter M. O. 5K64  
Courage M. 5J1211  
Courtois J. E. 5H301, 5H303  
Courtay C. 5B193  
Covington L. C. 5E63  
Cox E. C. 5B65  
Cox T. K. 5H204  
Crabalona L. L. 5H416  
Crafts A. S. 5J1518  
Craig D. C. 5H103  
Craig R. G. 5J1268  
Cramer R. D. 5J194  
Crano J. C. 5H1333  
Crawford J. H. 5B261  
Crayton P. H. 5B61  
Creighton J. A. 5E145  
Cremonesi F. 5M221  
Crespi G. 5H316, 5H317  
Crimm W. 5M225  
Cristea 5H78  
Croës M. 5B409  
Cromwell N. H. 5H214  
Crook E. H. 5B719  
Crookall J. O. 5H127  
Croon I. 5P81, 5P82  
Cross L. H. 5B162  
Crowe D. F. 5K257  
Crowell T. I. 5B553  
Crowley H. C. 5H342  
Crowder D. G. 5H388  
Cruciani P. 5J1308  
Crucq A. 5B628  
Crussard C. 5H198  
Csapregy G. 5J1169  
Cseregyi A. 5J142  
Csillag O. 5J1438  
Csokán P. 5K166  
Csürös Z. 5B624, 5H18  
Cubberley R. H. 5H1510  
Cuddington K. S. 5M283  
Cuingnet E. 5H340  
Culberson C. P. 5K83  
Cull N. L. 5J167  
Culvenor C. C. J. 5H342  
Cuming W. R. 5K263  
Cummins O. J. 5K221  
Curry N. A. 5B239  
Curtis J. 5H198  
Custead W. G. 5B743  
Čůta P. 5D3  
Cyvin S. J. 5B138  
Cywinski J. W. 5H34  
Czalka N. 5H8  
Czarnota I. 5B716  
Czech H. 5D174  
Czekajewski J. 5H142  
Czerwinska B. 5B651
- D**
- Daane A. H. 5B218  
DaCosta E. W. B. 5M13  
D'Adamo A. F. 5H281  
Dadwell H. E. 5H434  
Dahlgard M. 5K285  
Dahlgren G. 5B705  
Dahl W. 5H245, 5H111, 5H115  
Dahn H. 5B706  
Daiton F. S. 5B670  
Dalby F. W. 5B86  
Dale W. M. 5B673  
D'Alello G. F. 5H136, 5H137  
Dalgarno A. 5B59  
Damany-Astoin N. 5B104  
Daneault G. 5H406  
Daniel A. F. 5H24  
Daniel H. 5J147  
Daniels T. 5B689  
Daniloff A. 5H465, 5H476  
Dann O. 5H164  
Danzuka T. 5D99  
Dart J. C. 5M266  
Das J. N. 5B322  
Das T. P. 5B249  
Das Gupta M. 5M70  
Das Gupta S. K. 5M70  
Daul J. P. 5H189  
Dave J. S. 5B402  
Davenport C. H. 5M184  
David J. C. 5H214  
Davidek J. 5H11  
Davidková E. 5H11  
Davies A. G. 5H391  
Davies J. V. 5B673  
Davies M. W. 5K226  
Davies R. E. M. 5J1264  
Davis C. W. 5H407  
Davis D. S. 5H36  
Davis G. A. 5H372  
Davis J. B. 5B187  
Davis M. 5J340  
Davis R. E. 5B132  
Davy J. 5H301  
Dawson J. B. 5E13  
Dawson T. L. 5H1550  
Day A. R. 5H37  
Day G. S. 2H276  
Dazzi J. 5H198  
De A. K. 5B832  
Deák G. 5H19  
Dean F. 5J186, 5H114  
Dean J. A. 5H36  
Deana A. A. 5H138  
Dearborn E. C. 5H146  
Deb R. K. 5B282  
De Boer C. 5H434  
Decker F. 5M161  
Decker Q. W. 5H253  
Decker W. H. 5M178  
Decossas K. M. 5H1579  
DeCrescente M. A. 5H237  
De Croës M. 5B454  
Deczkowski B. 5H11  
Deenen L. L. M. 5H412  
De Franceschi F. 5E8  
Degan J. 5H268  
Deghenghi R. 5H406  
De Glui G. 5D186  
De Groote M. 5H396—5H405, 5H412  
DeJace J. 5B235  
Delahay P. 5B727, 5 728  
Delaney W. J. 5H1473  
Delaporte A. V. 5H172  
Delbourg P. 5M208  
Dell M. B. 5H510  
Delvi M. H. 5J1506  
Dembrow D. 5B595  
Demian A. 5J1200  
Demint R. J. 5H524, 5P33  
Demoen P. 5B116  
Dence C. 5H449  
Denhard E. E. 5H192  
Denisov G. S. 5D112  
Denk W. 5H395  
Dennis W. H. 5K250  
Denoël A. 5J1300  
Dent F. J. 5M284  
Depraz M. J. 5B11  
DePuy C. H. 5H76  
Derappe C. 5H180  
Derfer J. M. 5H71  
Dermer O. C. 5J170  
De Rycke D. A. C. 5K128  
Descamps M. 5H312  
Deshmukh G. S. 5D189  
Deshpande P. D. 5B540  
Deshpande V. T. 5B224  
Desikachar H. S. R. 5H33  
Desotille H. 5H424  
Desrivieres J. E. 5K312  
Dessapt P. 5D81  
Desvignes A. 5D33  
Determann H. 5H196, 5H226  
Detter C. V. 5H123  
Dettner H. W. 5H250  
Deuel H. 5D189  
Deulofeu V. 5H365  
Deutsch C. 5B40  
Déval L. 5H637  
Devani M. B. 5D1137  
De Vault A. N. 5H121  
Dévay J. 5B764  
Dévényi T. 5H430  
Devillers P. 5D33  
Dewandre A. 5H379  
Dewell P. 5H432  
Dewis B. 5B579  
De Witt E. G. 5M320  
DeWitt R. 5B62  
Dexter D. L. 5B254  
Dhami K. S. 5H236  
Dhar D. N. 5H102  
Dhar M. M. 5B121  
Diamond W. B. 5D37  
Diaz J. 5H318  
Dickens W. A. 5H478  
Dickoré K. 5H199  
Dickson D. L. 5M125  
Diepen G. A. M. 5B502  
Dieterich D. 5H58  
Dietrich R. 5K274  
Dietrich W. C. 5H70  
Dietzel W. 5H313  
Dilli S. 5H61  
Dima M. 5B821  
Dimroth K. 5H87  
Dinnin J. I. 5E66  
Dirian 5B30  
Ditman L. P. 5J1501  
Dixon J. A. 5H147  
Dizet P. 5H303  
Djerassi C. 5H7  
Djurle E. 5B449  
Dlugosz W. 5K347  
Doak G. O. 5H262  
Dobo J. 5P47  
Dobosiewicz J. 5H194, 5H213  
Dobrovodsky J. 5H38  
Döcke W. 5H575  
Dodd C. 5K251  
Dodd J. G. 5D197  
Dodson R. M. 5J1399, 5J1417, 5J1423  
Dodu J. 5H125  
Doering F. P. 5M297  
Doi 5H82  
Dole K. K. 5H234  
Dolezal J. 5D16, 5D38, 5D46  
Domange L. 5B703, 5B81  
Dominicis C. 5B469  
Donaboe H. B. 5H358  
Donaldson J. M. 5J1482  
Donnelly R. W. 5M308  
Donnicci L. M. 5H414  
Dorabalska A. 5B560  
Doraiswamy L. K. 5B487  
Dorn H. 5J1336  
Dornfeld C. A. 5J1332  
Dorschner O. 5M305  
Dosoudil A. 5H487  
Douglas W. A. 5J1470  
Dows D. A. 5B199  
Doyle W. T. 5B839  
Dragičević L. 5K363  
Dragoon S. 5H413  
Dranchuk P. M. 5M159  
Drapiar P. 5H57  
Dravnieks A. 5H284  
Drefahl G. 5H137  
Dreyer H. 5B654  
Drimus I. 5J144  
Drosdoff M. 5D63  
Drott J. 5B367  
Drouhin R. 5H103  
Drozdzewicz M. 5J156  
Druey J. 5J184  
Drukker A. E. 5H213  
Drysdale J. J. 5H84, 5J194  
Duckworth C. L. 5H49  
Duffner P. 5J1547  
Dufournet M. 5H363

Duhne C. 5H54  
Duinea N. D. 5M25  
Dulin F. H. 5E513  
Dümbgen G. 5B804  
Dumitrescu V. 5J144  
Dunbar R. E. 5D180  
Duncan C. G. 5M15  
Duncan E. P. 5H132  
Duncan L. K. 5K309  
Dunlap L. H. 5H355  
Dunlap M. K. 5H388  
Dunstan G. H. 5H344  
Dupczka K. 5J1305  
Dupuy H. P. 5H359  
Durand-Dran. R. 5K106  
Düring H. 5D1236  
Dutler H. 5K408  
Dutron R. 5K387  
Dutt P. K. 5E40  
Dutta P. C. 5H399  
Duttgupta P. C. 5H403  
Dutton J. V. 5H292  
Dyall L. K. 5B200  
Dyck A. W. J. 5D492  
Dyke R. 5B58

E

Eames A. C. 5D483  
Earle E. L. 5H174  
Eastham A. M. 5P35  
Eastin J. L. 5J490  
Eastman D. P. 5B149, 5E6  
Eastwood P. K. 5H374  
Ebel P. 5D140  
Eberhagen A. 5B780  
Eberlus E. 5H163  
Eblgt J. 5D127  
Ebing W. 5K110  
Ebner H. 5H284  
Eckel E. F. 5B590  
Eckell A. 5K219  
Eckstein M. 5K384  
Edeline F. 5H371  
Eden J. S. 5J576  
Edge R. A. 5D17  
Edmister W. C. 5B497  
Eds R. R. A. 5K288  
Edwards J. W. 5K66  
Edwards P. N. 5H350  
Effinger J. 5B233  
Eguchi T. 5K154  
Ehlers F. A. 5H406, 5H407  
Ehlers N. J. 5K149  
Eichenberger W. 5P130  
Eichmeier J. 5J529  
Eigen H. 5K383  
Eljinsbergen J. F. H. 5M242  
Einspruch N. G. 5B276  
Eisenbraun E. J. 5K7  
Eisenmann E. 5D248  
Eisenthal R. 5K277  
Eklund E. 5H107  
Elatrash A. M. 5B426  
Elbe G. 5B579  
Elmel E. L. 5K4  
Eliot T. Q. 5M291  
Elkin H. F. 5H385  
Elks J. 5K333  
Ellefsen R. D. 5K216  
Ellertson F. E. 5J186  
Ellaworth R. 5P12  
Elpern B. 5J357

Els H. 5K376  
Elton G. A. H. 5H39  
Elving P. J. 5B729, 5D56  
Emeis C. C. 5H216  
Emerson O. H. 5J163  
Emery Guy T. 5B47  
Emery R. W. 5D433  
Emillozzi R. 5K325  
Emmerich A. 5H218  
Emmett P. H. 5B661  
Enache S. 5J293  
Enăchescu C. 5K140  
Endo F. 5B856  
Endt P. M. 5B36  
Engell H. J. 5K393  
England D. C. 5J120  
Enohara R. 5K338  
Envoldsen K. C. 5H196  
Enyedy R. F. 5K160  
Epprecht A. G. 5P19  
Eppstein S. H. 5J422  
Epstein A. I. 5H67  
Erbar J. H. 5H85  
Erdey L. 5B522  
Erdmann-Jesnitz F. 5K322  
Erdmenger R. 5H46  
Erdos E. 5H201  
Ergun S. 5B382  
Erichsen L. 5H405  
Erickson E. L. 5M251  
Erlenmeyer H. 5J358  
Ernest I. 5K348, 5J1315  
Escalles E. 5D12  
Esenwein A. 5D160  
Esmay D. L. 5K237  
Espig H. 5B377  
Esposito G. G. 5D170  
Estrada D. A. 5K290  
Estrup P. J. 5B671, 5B672  
Ettré L. S. 5D152  
Eukel W. W. 5H2  
Euler J. 5K138  
Evans A. G. 5K26  
Evans E. A. 5K388  
Evans J. C. 5B163  
Evans T. E. 5H185  
Everett J. 5J1563  
Evers E. C. 5B19  
Evlath E. M. 5K194  
Ewing G. W. 5D35  
Exner O. 5K5  
Exner R. 5H632  
Eyckermans E. 5K449

F

Fabio P. F. 5J320  
Faerber G. 5H155  
Fahey D. J. 5H442  
Fahey J. J. 5G21  
Fails J. C. 5M204  
Fairbanks B. W. 5H41  
Fales H. M. 5K337  
Fancher O. E. 5K86  
Färber G. 5H285  
Farina M. 5P1  
Farinacci N. T. 5J347  
Farkas J. 5H18  
Farkas L. 5K305  
Faron M. J. 5E30  
Farrell T. J. 5K91

Farský R. 5D22  
Farsky R. 5K411  
Fasciati A. 5J1209  
Faugeras P. 5K6  
Faust J. W. 5B380  
Fawcett F. S. 5B15, 5K157  
Fazekas J. 5P225  
Fearn E. C. 5H418  
Febvre P. 5J302  
Fehér I. 5P654  
Fehr J. 5K447  
Felde U. 5J31  
Felder E. 5K116  
Feng Pao Kuo 5B67  
Feniak G. 5J1599, 5J1600  
Ferguson A. T. G. 5B41  
Perles M. 5K189  
Fern A. S. 5H550  
Fernandes Borges Forte J. 5H247  
Fernando Q. 5B67  
Ferraro J. R. 5B160  
Ferrero P. 5M116  
Ferrin F. J. 5D179  
Ferris L. M. 5B13  
Fessenden R. 5K257  
Feuer L. 5J1433  
Fielding J. C. 5K36  
Fields E. K. 5J136  
Pikentscher H. 5H145  
Finar I. L. 5K217  
Finegold H. 5B188  
Fingerland A. 5B245  
Finnie J. S. 5H415  
Fiorenza A. 5E5  
Fischer E. 5H125, 5H126  
Fischer P. N. 5B223  
Fischer R. F. 5J176  
Fisher A. J. 5H346  
Fisher D. J. 5E50  
Fisher E. E. 5H280  
Fisher P. J. 5B229  
Fisher R. M. 5B376  
Fisher R. W. 5K8  
Fisher T. A. 5E27  
Fishman J. B. 5B456  
Fisk P. M. 5H209  
Fitz H. 5K327  
FitzGerald-Lee G. 5K168  
Fixnan M. 5P7  
Flaschen S. S. 5K241  
Flavell W. 5H46  
Fleischer M. 5G1  
Fleischhauer R. 5J218  
Fleming S. D. 5J521  
Flengas S. N. 5B492  
Fletcher H. G. 5K299  
Fleury R. 5H3  
Flock D. L. 5M159  
Floderer I. 5J306  
Flodin P. G. M. 5P168  
Flood H. 5E515  
Fodor G. 5J169  
Foerster D. R. 5B79  
Fogarassy B. 5E81  
Fogelberg B. C. 5H439  
Földes P. 5H430  
Folkins H. O. 5M281  
Fonken G. S. 5J402  
Ford H. E. 5J165  
Förland T. 5B515  
Fornfeld E. J. 5J1418  
Forrester J. S. 5M246

Forsberg H. G. 5B448  
Forst T. 5H530  
Förster F. 5H178  
Foster R. E. 5H114  
Foster W. E. 5H108  
Fostitopol A. 5H117  
Foucher R. 5B31  
Fouken G. S. 5J1405  
Foulke D. G. 5P241  
Foulon A. 5P91, 5P211  
Fox R. J. 5D95  
Foyer W. G. 5H360  
Frack H. F. 5K264  
Frank U. 5H180  
François G. 5B665  
Frank C. E. 5H147  
Frank G. 5K349  
Frank H. 5J131  
Frank S. 5J1118  
Frank K. 5K220, 5K221  
Franklin L. U. 5M352  
Franklin T. C. 5B754  
Franko-Filipasic B. R. 5H277  
Fréchet V. D. 5K293  
Freedman A. J. 5H284  
Freedman L. 5J1319, 5J1352  
Freedman L. D. 5K262  
Freeman R. C. 5K60  
Freitag W. O. 5B19  
Fréjaques 5H506  
Frenel I. 5J1241  
Frennet A. 5J1628  
Freudenberg W. 5J195  
Frey H. M. 5B669  
Frey R. 5M199  
Freytag R. 5H1537  
Frid J. 5J397  
Fried S. 5B16  
Friedrich H. 5J187, 5J198  
Friedlander H. Z. 5H143  
Friedman H. 5E80  
Friedman H. L. 5B690  
Friedrich H. 5H1303  
Frielingsdorf H. 5H65  
Friend A. G. 5H300  
Frilette V. J. 5B663  
Frind H. 5H428  
Fritz H. 5K352  
Fröhlich M. 5H184  
Fröczak E. T. 5M346  
Frost A. E. 5B35  
Frumkin A. N. 5E721  
Frush H. L. 5B447  
Fryback M. G. 5H181  
Frydman B. 5K365  
Frynta J. 5J131  
Fuchs J. 5D194  
Fuchs O. 5J1392  
Fuchs W. 5M22  
Fudge A. J. 5E41  
Fueki K. 5B618  
Fuerst A. 5H298  
Fuhrmann H. 5H135  
Fujii M. 5H1555  
Fujimoto M. 5D13  
Fujinaga T. 5E49  
Fujisaki H. 5B365  
Fujisawa S. 5J1581  
Fujita T. 5K148  
Fukagawa M. 5H1598  
Fukamauchi H. 5K338  
Fukami H. 5K402

Fukuda N. 5B590  
Fukuda S. 5B361  
Fukui K. 5K66  
Fukushima H. 5B788  
Fumaneri A. E. 5J1267  
Fumi F. G. 5B240  
Funch E. 5B159  
Funk R. B. 5H416  
Funke P. 5M240  
Furdik M. 5K129  
Furlenmeier A. 5J1167  
Furman P. M. 5J176  
Furrer P. G. 5J1318  
Furter W. F. 5B500  
Furth J. V. 5K342

G

Gabra Soliman 5K232  
Gabrielson G. 5K183  
Gadsby B. 5K176  
Gager W. B. 5P3  
Galdwell J. R. 5H288  
Gale R. H. 5B604, 5H237  
Gallik V. 5K315  
Gallagher N. D. 5H644  
Gallup G. A. 5B154  
Galt J. K. 5B347  
Gancberg A. 5J1577  
Ganguin K. O. 5J1601  
Ganguly A. K. 5K168, 5K11  
Ganis P. 5P4  
Gans F. 5B299  
Garcia Fernandez H. 5B12  
Gardelka K. 5M111  
Gardner K. 5J1531  
Gardner P. E. 5P78  
Garoglio P. G. 5H286  
Garrels R. M. 5J28  
Garrick P. 5H44  
Garstang R. H. 5B55  
Garvey J. R. 5M109  
Gast A. 5J1527  
Gastrow H. 5H102  
Gasztanyi K. 5H45  
Gatos H. C. 5E362  
Gaudiano G. 5K231  
GaumeßMahn F. 5B3  
Gavin G. 5K119  
Gay P. J. 5M13  
Gay P. 5B228, 5J35  
Gebhart J. C. 5M352  
Gedansky S. J. 5M245  
Gee G. 5H1, 5P61  
Geiersberger K. 5H11  
Geil P. H. 5P13  
Geiser E. M. 5H145  
Geist D. 5B321  
Geller L. E. 5K7  
Gelles I. L. 5B354  
Geneix 6H433  
Genge J. A. R. 5J14  
Genilloud 5H173  
Génin G. 5K143  
Gensini E. 5J234  
Geoffroy J. 5M46  
Gerecs A. 5J1387  
Gerhard J. R. 5H113  
Gerjuoy E. 5B386  
Germain G. 5E233  
Gerrard W. 5B157, 5B158, 5B45, 5K240  
Gerstein M. 5B596

Getz J. V.  
Getzin L.  
Gevantma  
Gey W.  
Ghalla G.  
Gherardi  
Ghimicesc  
Ghose R.  
Ghosh R.  
Giacometti  
Giavino A.  
Gibsen K.  
Gies H.  
Gieseke I.  
Giesen E.  
Gless J.  
Gillardi B.  
Gilbert E.  
Gilbert W.  
Gilkey R.  
Gill G. S.  
Gill R. M.  
Giller A.  
Gillespie  
Gillham I.  
Gillin J.  
Gillman H.  
Gilmour  
Gilpin V.  
Gingras F.  
Ginnette  
Ginsburg  
Giorgi A.  
Giovanoel  
Giovetti C.  
Giral F.  
Girard M.  
Girardot I.  
Gisen J.  
Givon P.  
Gjov O.  
Gladden C.  
Gladrow I.  
Glazer J.  
Gleim W.  
Glennie  
Glenz O.  
Glickman  
Giletten  
Gloetzi J.  
Glos M.  
Gluesenk  
5M323  
Gmytryk  
Goch H.  
Godbole I.  
Godfrey I.  
Goebel H.  
Goering F.  
Goerrig I.  
Goetze W.  
Goffinet E.  
Goggin P.  
Goheen D.  
Göhr H.  
Goldberg  
Goldblatt  
Goldembe  
Goldin A.  
Goldman  
Goldner I.  
Goldsmith  
Goldson C.



- Getz J. W. 5J132  
 Getzin L. W. 5J1470  
 Geyantman L. H. 5J1305  
 Gey W. A. 5E593  
 Ghalla G. 5P62  
 Gherardi D. 5K158  
 Ghimicescu G. 5 J1290  
 Ghose R. 5K353  
 Ghosh R. 5J1539  
 Giacometti J. 5J1279  
 Glavino A. 5J127  
 Gibson K. F. 5H172  
 Gies H. 5J1217  
 Gieseke H. 5H218  
 Giesen J. 5J165  
 Gies E. A. 5K341  
 Gillardi B. 5J1444  
 Gilbert E. D. 5H379  
 Gilbert W. 5K266  
 Gilkey R. 5J1288  
 Gill G. S. 5E590  
 Gill R. M. 5K284  
 Giller A. 5J1152  
 Gillespie T. 5E846  
 Gillham E. M. 5J1494  
 Gillin J. 5J145  
 Gilman H. 5K254, 5K280  
 Gilmour D. K. 5M329  
 Gilpin V. 5J1486  
 Gings B. A. 5B37  
 Ginnette L. F. 5H18  
 Ginsburg N. 5E272  
 Giorgi A. L. 5B25  
 Giovannoli G. G. 5J1603  
 Gioveti G. 5J1263  
 Giral F. 5J1481  
 Girard M. 5J192  
 Girardot P. R. 5J1126  
 Gisen J. 5J199  
 Given P. H. S. 5M27  
 Gjov O. E. 5K425  
 Gladden G. W. 5J1328  
 Gladrow E. M. 5M264  
 Glazer J. 5J1337  
 Gleim W. K. T. 5M287  
 Glennie D. W. 5J1436  
 Glenz O. 5J1578  
 Glickman S. A. 5J1142  
 Gilletenberg E. 5J1208  
 Gloetzl J. 5H230  
 Glos M. 5J1106  
 Gluesenkamp E. W. 5M323  
 Gmytryk M. 5H221  
 Goch H. 5M326  
 Godbole E. W. 5E693  
 Godfrey K. L. 5J1579  
 Goebel H. 5J1208  
 Goering H. G. 5M301  
 Goerrig D. 5J155  
 Goetzle W. 5J1159  
 Goffinet B. 5J1389, 5J1394  
 Goggin P. 5E162  
 Goheen D. W. 5J1507  
 Gohr H. 5E749  
 Goldberg M. W. 5J1408  
 Goldblatt L. A. 5H359  
 Goldemberg R. L. 5H427  
 Goldin A. S. 5M300  
 Goldman L. 5K389  
 Goldner H. 5K225  
 Goldsmith J. R. 5E519  
 Goldsmith R. L. 5K98  
 Goldson C. E. 5K424  
 Golub L. L. 5H393  
 Good R. H. 5E331  
 Gooding T. J. 5E27  
 Goodman C. H. L. 5E247  
 Goon E. J. 5E219  
 Gopal Rao S. 5M70  
 Goralczyk A. 5J114  
 Gordon A. S. 5E577  
 Gordon D. A. 5B339  
 Gordon D. A. 5J1565, 5J1567  
 Gordon D. L. 5H301  
 Gordon J. 5M43  
 Gordon P. S. 5E684  
 G6rlich B. 5K306  
 G6rting P. 5J197  
 Gorodetzky S. 5E13  
 Gosset J. 5J1103  
 Gotoo M. 5J1229  
 Gottfried S. 5J1451  
 Gottlieb O. R. 5K313  
 Gottshall R. I. 5M337  
 G6tzl F. 5H236  
 Goubeau J. 5K252  
 Goudie A. J. 5J1231  
 Goulden J. D. S. 5B176  
 Goulding I. K. 5H339  
 Gower H. D. 5M350  
 Goya S. 5E111  
 Grabitz B. E. 5K73  
 Grabow G. 5J135  
 Grace M. A. 5E41  
 Graf D. L. 5E519  
 Graham B. 5J1660  
 Graham R. P. 298  
 Grall 5H190  
 Grandchamp-Chaudun A. 5K303  
 Grandjean P. 5E441  
 Granirer L. W. 5J1446  
 Grant L. R. 5K47  
 Grashey R. 5K215  
 Grassie N. 5J1249  
 Grasso L. 5J1239  
 Gray L. H. 5E183  
 Gray R. B. 5K238  
 Gray R. H. 5J1598  
 Graybill B. M. 5K14  
 Graydon W. F. 5J1193  
 Grayson J. M. 5J1475  
 Greaves J. H. 5J1457  
 Green I. 5J1287  
 Green J. H. 5K61  
 Green L. Q. 5J1616  
 Green M. 5E787  
 Greenberg H. 5J1417  
 Greene C. H. 5K293  
 Greene D. 5E673  
 Greenfield J. R. 5H247  
 Greenlee K. W. 5K71  
 Greensfelder B. S. 5M175  
 Greenwood N. N. 5B46  
 Gregg J. W. 5M159  
 Gregg S. J. 5E608  
 Grena C. 5E761  
 Gresham W. F. 5J1116  
 Grether W. 5J1572  
 Gribsch E. 5J1159  
 Grimmer J. 5J1260  
 Grindea M. 5J1530, 5J1560  
 Grindrod J. 5M238  
 Grinthal R. D. 5K245  
 Grogan C. H. 5K201  
 Gross E. P. 5E70  
 Gross K. A. 5E547  
 Grosskinsky O. 5J1552  
 Grossmann P. 5J1220  
 Grothues B. 5H334  
 Grove R. 5E272  
 Groves A. B. 5J1512  
 Groves J. D. 5K76  
 Grundon M. F. 5K364  
 Grunewald H. 5J1378  
 Gr6nwald R. 5J1589  
 Guadagni D. G. 5H71  
 Guastalla L. P. 5E775  
 Guerin H. 5E613  
 Guest H. R. 5J171  
 Guglielmetti M. 5J1231  
 Guichard-Loudet N. 5K140  
 Guimaraes W. O. N. 5E7  
 Guivetchi N. 5K195  
 Gulati I. B. 5M181  
 Gulbransen E. A. 5E616  
 Gullett W. W. 5K224  
 Gumlich W. 5J1141  
 Gumz W. 5J179  
 G6nthard J. 5J1219  
 G6nther K. G. 5H31  
 G6nther P. 5E1  
 Gupta G. N. 5H415  
 Gupta H. C. 5E9  
 Gupta P. C. 5E808  
 Gupta V. P. 5M181  
 Gupta Y. K. 5E561  
 Gustalla J. 5E775  
 Gut M. 5K321  
 Gutulescu I. A. 5H24  
 Guyer G. 5J1529  
 Guyer W. R. F. 5J164  
 Guyot A. 5P10  
 Gwin G. T. 5M263  
 Gwiner H. 5M51  
 Gygar R. 5J1556  
 Gyimesi J. 5J1432  
 Gyllenberg H. 5H107  
 Gy6n6s K. 5H161  
 Gy6rbl6z K. 5E765  
 Gy6rgy I. 5K271  
 Gysin H. 5J1560  
 Haagen-Smit A. J. 5H410  
 Haarhoff P. C. 5E816  
 Haas G. H. de 5K412  
 Haase J. 5J1242  
 Haase R. 5E842  
 Haberland H. 5J1107  
 Hache A. 5J1286  
 Hackerman N. 5E750  
 Hackman B. 5J1441  
 Hackney J. W. 5H15  
 Haddad Y. M. Y. 5K320  
 Hadfield H. R. 5J1210  
 Hadley D. J. 5J1170  
 Hadzi D. 5E202  
 Haefling J. F. 5E218  
 Haefner A. J. 5J1130  
 Haensel V. 5M280  
 Haftty J. 5J1142  
 Hagedorn H. 5H184  
 Hagen K. S. 5J1471  
 Hagerman T. H. 5K419  
 Hagihara N. 5P38  
 Haginiwa J. 5K210  
 Hagiwara K. 5K13  
 Hahn 5H333  
 Hahn F. J. 5J1290  
 Hahn G. 5J1188  
 Hahn W. J. 5H355  
 Haigh D. H. 5K85  
 H6jek K. 5J1373  
 H6j6s A. 5J1321, 5J1392  
 Hajra A. K. 5K53  
 Hakala T. H. 5J164  
 Haldemann W. 5K193  
 Hale D. R. 5E374  
 Hall A. J. 5H1584  
 Hall D. 5E231  
 Hall D. A. 5M43  
 Hall E. J. 5H336  
 Hall F. 5J1175  
 Haller A. 5J1309  
 Hallgren B. 5K43  
 Halme M. 5J1455  
 Halmos M. 5K10  
 Halperin A. 5E290  
 Halse M. 5J1276  
 Haltenberger O. K. 5H123  
 Halter R. E. 5M336  
 Hamaide N. 5J1180  
 Ham6k L. 5K408  
 Hamamoto A. 5J1216  
 Hamano Y. 5E678  
 Hamsch E. 5J1573  
 Hamilton D. R. 5E298  
 Hamilton J. B. 5J1156  
 Hamilton L. F. 5J132  
 Hamilton R. J. 5H429  
 Hamilton S. B. 5K244  
 Hamlet Z. 5K194  
 Hammarberg G. 5J1164  
 Hammell L. 5E821  
 Hammond G. S. 5K14  
 H6morl G. 5K399  
 Hampel C. A. 5K149  
 Hamsik A. 5K411  
 Hancock C. K. 5E118  
 Handley T. H. 5E21  
 Hanke H. 5K273  
 Hann P. D. 5M259  
 Hanna Z. G. 5J1118  
 Hannah J. 5K408  
 Hansen K. F. 5K357  
 Hansen P. 5H142  
 Hanson P. 5J186  
 Hansson H. G. 5E565  
 Hanus J. 5J1385  
 Hanyasz E. A. 5K220  
 Hara Y. 5H10  
 Haranath P. B. V. 5E92  
 Haraszthy M. 5K19  
 Harbord R. J. 5J11  
 Hardcastle J. W. 5E588  
 Hardiman J. 5H425  
 Harding M. M. 5E229  
 Hardman J. A. 5J1495  
 Hardy E. 5H136  
 Hardy E. P. 5P5  
 Hardy J. S. 5H353  
 Hardy W. B. 5J1176, 5J1577  
 Hargreaves G. B. 5B27  
 Hargreaves J. 5K255  
 Harihar P. 5E412  
 Harmatz B. 5E21  
 Harp E. F. 5H48  
 Harris H. B. 5H224  
 Harris P. G. 5J112  
 Harris R. H. 5H128  
 Harris W. D. 5M204  
 Harrison A. J. 5E584  
 Harrison N. S. 5H182  
 Harrison P. L. 5E598  
 Hart A. W. 5J123  
 Hartley J. 5J179  
 Hartley J. R. 5E9  
 Hartman E. H. 5J1364  
 Hartmann G. 5H224  
 Hartong B. D. 5H238  
 Hartrodt W. 5K137  
 Harvey A. E. 5J197  
 Harvey E. N. 5H1515  
 Harvey J. G. 5J197  
 Harvey M. T. 5H148  
 Harvey W. A. 5J1517  
 Harward E. D. 5H356  
 Harwood R. F. 5J1497  
 Hasek R. H. 5H1418  
 Hashimoto K. 5E788  
 Haslam J. 5J156  
 Hassel M. 5H123  
 Hassler K. 5J1488  
 Hattowska H. 5H122  
 Hatwell H. 5J1199  
 Hauck P. P. 5K408  
 Hauck G. 5J1498  
 Hauck K. H. 5J1278  
 Haul R. 5E804  
 H6usser K. 5H195  
 H6usermann J. L. 5H1554  
 Hauster R. E. 5K256  
 Haven A. C. 5M319  
 Havena C. B. 5H200  
 Havir J. 5J158  
 Havlovic V. 5H389  
 Hawkins J. E. 5K307  
 Haworth D. T. 5K243  
 Hawthorne M. F. 5K14  
 Hay A. S. 5K89  
 Hayase T. 5K96  
 Hayashi A. 5K13  
 Hayashi K. 5J199  
 Hayashi K. 5P34  
 Hayashi M. 5J1294  
 Hayashi S. 5H15  
 Hayashida K. 5H1100  
 Hayek M. 5H1464  
 Haymann P. 5E612  
 Hayton J. D. 5J134  
 Hayward L. D. 5K260  
 Hazen R. 5H349  
 Head W. P. 5E762  
 Heal H. G. 5B18  
 Heavens O. S. 5K159  
 Hebky J. 5J1375  
 Hecht F. 5J151  
 Hecker-Over F. 5H278  
 Heckert D. H. 5J1347  
 Heckles J. S. 5H1355, 5H1269  
 Heckmaier J. 5H119  
 Hedden W. A. 5K289  
 Hedgley E. J. 5K298  
 Hedrick G. W. 5K311  
 Heertjes P. M. 5H95, 5K60  
 Heged6s A. J. 5E614  
 Hegeman G. B. 5H1453  
 Heichelheim H. R. 5E384  
 Heidelberg E. 5H447

- Heidemann E. 5П630  
Heidt L. J. 5Б689  
Heihnz W. 5Н157  
Heikel H. R. 5Н1261  
Heikens D. 5П58  
Heiling H. M. 5Н238  
Heinrich W. 5Н488  
Heintz E. A. 5Б428  
Heiss R. 5П165  
Held S. 5П168  
Helfand E. 5Б691  
Helferich B. 5К304  
Heilendoorn G. 5М196  
Heller G. L. 5М314  
Hellmann H. 5Н58  
Hellner E. 5Б222  
Hellström N. 5Н112  
Helm E. J. 5К110  
Helmers C. J. 5М261  
Hemardinger P. 5Н34  
Henderson L. A. 5П283  
Henecka H. 5П192  
Henglein A. 5Б556  
Henkel E. 5П187  
Hennel W. 5Н104, 5К34  
Hennig K. 5Н263  
Hennig T. 5Н508  
Hennig-Niklasch F. 5Н420  
Henry G. 5Н198  
Henry M. 5Н129  
Henry M.-T. 5Б3  
Hensel W. E. 5Б611  
Hepler L. G. 5Б486  
Herbst R. M. 5Н378  
Herzog P. 5П128  
Heritage R. J. 5Б739  
Hermann H. 5Н36  
Hermannová A. 5Б658  
Hermans P. H. 5П58  
Herod B. C. 5К389, 5К390  
Herr H. 5П1318  
Herr M. E. 5П407  
Herrmann E. 5Н251  
Herschmann C. 5П56  
Hersping A. 5Б405  
Hertel O. 5П547  
Hervey G. E. R. 5П477  
Hera J. E. 5П397  
Herzog H. L. 5П391  
Heseltine D. W. 5П595  
Hesky H. 5К206  
Hess H. V. 5М309  
Hess W. 5Н431  
Hess W. A. 5П272  
Hesse G. 5Н336  
Hesselbarth R. 5П47  
Hetnarska K. 5П184  
Hetnarski B. 5П184  
Hettick G. R. 5М288  
Hetzel S. J. 5М290  
Heubach E. 5Н252  
Heuser L. J. 5П430, 5П431  
Heusler K. 5П444  
Heynka I. 5Н42  
Hibbitts J. O. 5П125  
Hibdon C. T. 5Б25  
Hibshman H. J. 5М274  
Hida M. 5Н1574  
Hielscher P. 5К353  
Higashide H. 5Н254  
Higgins R. I. 5Н432  
Higgins W. F. 5К164  
Higginson W. C. E. 5Б58  
High R. L. 5Н325  
Highet P. F. 5Н337  
Higson H. G. 5П532  
Hill B. N. 5М263  
Hill E. H. 5П141  
Hill R. A. W. 5Б603  
Hill R. M. 5Б182  
Hill W. E. 5П117  
Hilliard A. 5Н67  
Hills P. J. 5П510  
Hindin E. 5Н344  
Hindley N. C. 5К130  
Hine C. H. 5Н388  
Hine J. 5Н271  
Hinman J. W. 5П434  
Hinman R. L. 5Н216  
Hinzpeter M. 5П125  
Hippe Z. 5Н282, 5П218, 5П251  
Hirano S. 5П119  
Hirase S. 5П76  
Hirata T. 5П598  
Hirota K. 5Б433, 5Б618  
Hirota M. 5Б549  
Hisano T. 5Б433, 5К153  
Hisano T. 5Н233  
Hitchings G. H. 5П365  
Hnevkovský A. 5Н78  
Hnilicková M. 5Б57  
Ho H. 5Н140  
Hoberman H. D. 5Н281  
Hobincu A. 5П266  
Hochstein P. A. 5Н376  
Hochweber M. 5П265  
Hodde E. 5П560  
Hodge A. J. 5П625  
Hodge E. B. 5Н328  
Hoehn W. M. 5Н437  
Hoff M. C. 5П144  
Hoffman J. H. 5П3  
Hoffman J. I. 5П1  
Hoffman J. M. 5Б152  
Hoffman L. C. 5П297  
Hoffmann E. 5П122  
Hoffmann H. 5П98  
Hoffmann J. 5Н362  
Hoffmann R. 5Н308  
Höfling W. 5П154  
Hofmann C. M. 5Н159  
Hofmann P. 5П122  
Hofmann W. 5П218  
Hofmaster R. N. 5П501  
Hogan J. P. 5М282  
Hogan R. J. 5М272  
Hogendoorn W. M. 5П63  
Hogg J. A. 5П401, 5П405  
Höhl M. 5Б320  
Hühling H. J. 5Б370  
Hohnstedt L. F. 5Н243  
Holcomb H. A. 5М171  
Holden B. F. 5Н305  
Holdt G. 5П19  
Holliday R. A. 5П122  
Hollins P. K. 5Е77  
Hollo J. 5Н317  
Holly E. D. 5П166  
Holm G. B. 5Б42  
Holm R. H. 5Б194  
Holmes H. P. 5П15  
Holmes R. J. 5Н517  
Holt N. B. 5Б447  
Holter H. 5А19  
Holtzer J. P. A. 5Н26  
Holzer K. 5П145  
Holzman G. 5М175  
Homan C. J. 5Н133  
Homann D. 5Н151  
Homberg K. 5Н302  
Homrowski S. 5П129  
Honda K. 5Б687  
Honda M. 5Б407  
Honkanen E. 5Н407  
Honsberg W. 5К207  
Hoogenboom A. M. 5Б36  
Hopmann J. 5Н396  
Horáček J. 5П168  
Horák V. 5Н160  
Horii Z. 5Н398  
Horlie S. 5Н114, 5Н115  
Horitsu T. 5П104  
Hornal R. W. 5Б37  
Horne W. A. 5М294  
Horrocks W. D. 5Б137  
Horton R. L. 5Н128  
Horvath P. J. 5Е26  
Horváth T. 5П82  
Horváthy V. 5П306  
Hosek J. 5П125  
Hosking K. F. G. 5П26  
Hosler J. F. 5П157, 5П612  
Hosoda K. 5П103  
Hosoda K. 5П22  
Hosokawa K. 5П228  
Hossfeld R. L. 5М11  
Houel B. 5Н195  
Hough J. S. 5Н243  
Houghton J. A. 5П149  
Houston R. W. 5М274  
Howe R. W. 5Н27  
Howell C. F. 5Н9  
Howell M. R. 5М313  
Howie R. A. 5П47  
Hoyer H. 5Б165  
Hrnciar P. 5Н129  
Hromatka O. 5Н284  
Hrubý A. 5Б360  
Hsu Han-Sun 5П318  
Huang C. K. 5Б307  
Huart A. 5П78  
Hubbard J. K. 5П516  
Hubbuch K. 5П31  
Hübel W. 5Н275  
Huber G. L. 5П84  
Huber H. 5К69  
Huber R. 5К11  
Huber W. 5Б95  
Huber W. 5Н11, 5Н2  
Huchler O. H. 5П168  
Hückel W. 5Н17  
Hucleux M. 5П81  
Hudson R. L. 5П578  
Huetteman A. J. 5П1231  
Huetz-Aubert M. 5Б50  
Hufnagel J. A. 5П81  
Hughes G. A. 5Н322  
Hughes M. F. 5Б655  
Hughes R. W. 5К91  
Hughes S. B. 5Н325  
Hughes V. L. 5П137  
Huigsen R. 5Н202, 5Н215, 5Н219  
Hulse J. H. 5Н7  
Hulshoff Pol D. J. 5Н298  
Huml J. 5Н38  
Hummel F. A. 5Б546  
Humphrey R. E. 5Б54  
Humpola H. 5Н374  
Hünlich R. 5Н583  
Hunsucker J. H. 5Н389  
Hunt B. E. 5Н118  
Hunt J. W. 5Б183  
Hupier P. 5П147  
Hurd C. D. 5Н161  
Hurtubise F. G. 5П144  
Hutchison A. C. 5П364  
Hüttel R. 5Н220, 5Н221  
Huygen M. L. 5Н17  
Hwa J. C. H. 5П192  
  
I  
Icha F. 5П281  
Ichihara A. 5Н367  
Ichii T. 5Н235  
Ignác J. 5П649  
Ihrman C. B. 5П481  
Iida Y. 5Б605, 5Б607  
Iijima T. 5П548  
Iino H. 5П390  
Iittle A. D. 5П10  
Ikawa K. 5Н111  
Ikeda S. 5П390  
Igenfritz E. M. 5П311  
Illich G. M. 5П388  
Inagaki H. 5П34  
Inatome M. 5Н71  
Ingelman B. G. A. 5П168  
Ingham R. K. 5Н280  
Ingols R. S. 5Н345  
Ingraham J. L. 5Н252  
Ingraham L. L. 5Н71  
Ingraham T. R. 5Б492  
Ingrisch B. 5Н32  
Ioanai K. 5П228  
Ioani E. 5Н12  
Ioanid G. 5П4  
Ionescu E. 5Н308  
Ionescu N. M. 5М25  
Ioşif A. 5П177  
Ipsilante I. 5П200  
Irvine R. L. 5Н148  
Irving H. 5Б36  
Isaac P. C. G. 5Н381  
Isbell H. S. 5Б447  
Ischer H. 5П216  
Ishibashi M. 5Б49  
Ishida K. 5Б778  
Ishimori T. 5Б436, 5Б437  
Ishizuka T. 5П43  
Isler O. 5П83  
Iso K. 5Б840  
Isreeli J. 5Е14  
Issa I. M. 5П82  
Itabashi K. 5Н62  
Ito A. 5Б280  
Ito K. 5П7  
Ito R. 5Н282  
Ito S. 5Н408  
Ito Y. 5П598  
Ivanovskiy L. 5Н367  
Iwai J. 5Н92  
Iwamoto P. 5Б263  
Iwamoto M. 5Н299  
Iwamoto R. T. 5Б39  
Iwashina S. 5Н315  
Iwayanagi H. 5Б788  
Iwinski J. 5П372  
Izawa M. 5Н148, 5Н150  
Jzzo T. F. 5К2  
Jacini G. 5Н342  
Jackiewicz A. 5Н224  
Jackman L. M. 5Б187  
Jackson M. 5Н20  
Jackson R. A. 5Б567  
Jackson R. A. 5П400  
Jackson W. A. 5П100  
Jacob K. P. 5Б21  
Jacobelli Turi C. 5П18  
Jacobi E. 5П136  
Jacobi H. R. 5П186  
Jacobs G. 5Б300  
Jacobson R. P. 5М311  
Jacura Z. 5Н9  
Jaeger J. C. 5П5  
Jaffé H. H. 5Б195  
Jager W. G. R. 5Н191  
Jahn H. 5П187  
Jahn W. 5Н103  
Jahr K. F. 5П194  
Jain B. D. 5П42  
Jakob R. 5П113  
Jakobsen R. J. 5Б174  
Jakobsons P. 5П516  
Jaliński Z. 5П251  
Jambor J. 5К366  
Jambunathan R. 5Б412  
James D. 5П129  
James G. S. 5К49  
James M. F. 5Б45  
James W. J. 5Б743  
Jamieson D. R. 5П56  
Jampolsky L. M. 5Н191  
Janáček K. 5П46  
Jander G. 5П30  
Janecek F. 5К135  
Janecek H. 5Н420  
Janikowa J. 5Б722  
Janitschek F. 5Н178  
Jankens A. L. 5П402  
Janković S. 5Н291  
Jankowska H. 5Н139  
Jannasch H. W. 5П140  
Janot M. M. 5Н351, 5Н354  
Janovsky H. L. 5Н59  
Janssen M. J. 5Б117  
Jantai A. 5П153  
Janz G. J. 5Б136  
Janzen D. H. 5П500  
Jarczewski A. 5П170  
Jarkovský J. 5П205  
Jarmay A. 5П261  
Järvi P. 5Б701  
Jaselskis B. 5П113  
Jaszewski A. 5П15  
Jayme G. 5П183  
Jech C. 5Б462  
Jeckel P. 5П28  
Jediński Z. 5Н282  
Jedrzejski W. 5П48  
Jefkins P. 5Н47  
Jehlicka V. 5Н5  
Jellinek P. 5Б223  
Jenkins K. H. 5Н351  
Jenkner H. 5П127  
Jenny W. 5П220  
Jensen E. V. 5Н39  
Jensen P. L. 5П474  
Jensen P. R. 5Б196  
Jensen W. 5П439  
Jensen W. P. 5Б585  
Jepson V.  
Jerle J.  
Jerrard H.  
Jerumani  
Jex V. B.  
Jezl J. L.  
Jezo J.  
Jilek J. C.  
Jin J. 5П7  
Jirou M.  
Jirsák M.  
Jo T. 5Н  
Johannis  
Johannsen  
Johannson  
Johanson  
Johns W.  
Johnsen I.  
Johnson I.  
Johnson  
Johnston  
Johnston  
Joklik O.  
Jolly S.  
Joly R.  
Jona F.  
Jonason  
Joneich  
Jonas E.  
Jones G.  
Jones H.  
Jones J.  
Jones L.  
Jones R.  
Jones R.  
Jonge E.  
Jordan I.  
Jordan E.  
Jordan T.  
Jordin I.  
Jortner J.  
Joseph J.  
Joseph I.  
Jostien M.  
Joulié M.  
Jowanovi  
Junkina  
Jungka  
Junge C.  
Junk R.  
Jupa J.  
Jusko G.  
Just F.  
Kabasak  
Kábrt D.  
Kachafá  
Kachi S.  
Kack K.  
Kadlec  
Kaether

- Japson W. B. 5B608  
 Jerie J. 5H425  
 Jerrard H. G. 5E27  
 Jerumanis S. 5H273  
 Jex V. B. 5H125  
 Jezl J. L. 5M289, 5M292  
 Jero I. 5H206  
 Jilek J. O. 5H348  
 Jin J. 5H416  
 Jirou M. 5H214, 5H608  
 Jirsák M. 5H409  
 Jo T. 5H115  
 Johanns J. 5H304  
 Johannsen F. 5E512  
 Johannsen O. K. 5H165  
 Johnson M. 5H439  
 Johns W. F. 5H400  
 Johnson R. H. 5E426  
 Johnson A. J. 5E500  
 Johnson A. W. 5H182, 5H229  
 Johnson B. M. 5H10  
 Johnson C. R. 5H165  
 Johnson E. G. 5H280  
 Johnson E. L. 5H210  
 Johnson E. R. 5H484  
 Johnson J. M. 5H380  
 Johnson O. E. 5E411  
 Johnson R. B. 5M310, 5M311  
 Johnson R. S. 5E758  
 Johnston D. R. 5H159  
 Johnston J. D. 5H109  
 Joklik O. F. 5M219  
 Jolly S. E. 5M343  
 Joly R. 5H404  
 Jona P. 5E225  
 Jonason M. 5B36  
 Joncich M. J. 5H15  
 Jonas E. C. 5E866  
 Jones G. 5H211  
 Jones H. C. 5E50  
 Jones J. L. 5M246  
 Jones L. A. 5E118  
 Jones R. A. 5E171  
 Jones R. C. 5M333  
 Jones R. G. 5H101  
 Jonge E. de 5H196  
 Jordan D. G. 5H267  
 Jordan D. O. 5P11  
 Jordan T. E. 5H125  
 Jordin F. 5M92  
 Jortner J. 5E122  
 Joseph J. 5H146  
 Joseph K. T. 5H266  
 Josien M. L. 5E168  
 Joulie M. M. 5H37  
 Jowanovitz L. S. 5H92  
 Judkins H. F. 5H165  
 Junga I. G. 5H263  
 Junge C. E. 5H122  
 Junk R. 5H406  
 Jupa J. A. 5H203  
 Justo G. 5P17  
 Just P. 5H289
- K**  
 Kabasakalian P. 5H332  
 Käbdt D. 5H433  
 Kachanák S. 5E795  
 Kachi S. 5H193  
 Kack K. A. 5M81  
 Kadlec F. 5H324  
 Kaether W. 5H324  
 Kafarov V. V. 5H82  
 Kahlenberg O. J. 5H128  
 Kähler P. 5H116  
 Kahn H. A. 5H427  
 Kalkinger P. 5H108  
 Kaila E. 5H383, 5H441  
 Kakáč B. 5H348, 5H349  
 Kakimoto D. 5H144  
 Kaláb M. 5H192  
 Kalinsky J. L. 5H187  
 Kallmann S. 5H125  
 Kalló D. 5H142  
 Kalyanam N. 5H12  
 Kamel A. M. 5H143  
 Kamenár S. 5P40  
 Kameswara Rao K. V. 5E109  
 Kamiński C. W. 5H237  
 Kammermeier A. 5H202  
 Kanai I. 5H151  
 Kanai K. 5H66  
 Kanaoka Y. 5E175  
 Kanazawa A. 5H144  
 Kanda F. A. 5H74  
 Kane W. R. 5E47  
 Kanno T. 5H104  
 Kapur J. P. 5H4  
 Karato Y. 5M87  
 Karel M. 5H83  
 Karel V. 5H229  
 Karmohapatro S. B. 5E63  
 Karn F. S. 5E660  
 Karnik M. G. 5H438  
 Karo A. M. 5E248  
 Karolyi J. 5M74  
 Karpoff B. S. 5H57  
 Karvas S. 5H206  
 Kasaoka S. 5H33  
 Kashiwada K. 5H144  
 Kasper K. 5H106  
 Kass W. 5M353  
 Kassan B. 5H432  
 Kasten N. H. 5H378  
 Katagi T. 5H398  
 Katayama M. 5E627  
 Kato J. 5H379  
 Katona J. 5H142  
 Katritzky A. R. 5E171  
 Katz L. 5H298  
 Katz S. 5E8  
 Katz U. 5E551  
 Kaufman M. H. 5E496  
 Kaufmann H. 5H300  
 Kaufmann H. P. 5H334  
 Kaupp J. 5H573, 5H390  
 Kaushik R. L. 5B77  
 Kawada O. 5H253  
 Kawasaki K. 5E468  
 Kawasaki K. 5H313  
 Kawase T. 5H138  
 Kawashima N. 5H148  
 Kawazu M. 5H148, 5H341  
 Kearns W. J. L. 5H50  
 Keating J. F. 5H427  
 Kebler R. W. 5E371  
 Kedveasy G. 5H227  
 Kedzierska K. 5P31  
 Keely W. M. 5M176  
 Keene J. P. 5E673  
 Keener H. 5H165  
 Keicher G. 5H120  
 Kejha J. 5H375  
 Kelemen F. 5E751  
 Kelemenő Küttel I. 5H305  
 Kelkar G. R. 5H414  
 Keller J. M. 5E314  
 Kelley M. J. 5E50  
 Kelly H. C. 5H191, 5H194  
 Kelly J. T. 5H129  
 Kelly S. H. 5H71  
 Kempa E. 5H319  
 Kempf T. 5H293  
 Kemula W. 5H132  
 Kenan R. H. 5H480  
 Kennedy J. T. 5E388  
 Kenner J. 5H30  
 Kennerly G. W. 5H118  
 Kenttämää J. 5E701  
 Kergomard 5H433  
 Kern B. 5E308  
 Kern R. T. 5M337  
 Kerr D. 5M224  
 Kerr P. F. 5E307  
 Kesavulu V. 5E789  
 Kesae I. 5P52  
 Kessler G. 5E14  
 Kess-Liwkowitz J. 5H408  
 Kestin J. 5E389  
 Ketcheson B. G. 5H326, 5H327  
 Ketley A. D. 5H271  
 Khan A. A. 5E769  
 Khashgir H. N. 5H403  
 Khopkar S. M. 5E832  
 Kida S. 5E60  
 Kido H. 5H474  
 Kiedatsch W. 5P60  
 Kiefer C. 5H229  
 Kieffer D. C. 5H102  
 Kiepert K. 5H59  
 Kierys F. P. 5E47  
 Kiesel H. 5M94  
 Kieslinger A. 5H442  
 Kiess F. 5H375  
 Kikuchi S. 5E678, 5H590  
 Kikushi R. 5E464  
 Kilson R. 5E369  
 Kilpatrick M. O. 5M265  
 Kimber R. W. L. 5H149  
 Kimberlin C. N. 5M264  
 Kimbrough R. D. 5H161  
 Kimmel E. 5H542  
 Kimpton D. D. 5H296  
 Kimura K. 5H654  
 Kimura K. K. 5H358  
 Kimura R. 5H174  
 Kimura T. 5E175  
 Kindscher W. 5H258  
 King A. J. 5H74  
 King B. W. 5H289  
 King R. W. 5H36  
 King T. J. 5H182  
 Kingsbury A. W. G. 5H79  
 Kinnavy J. W. 5H208, 5H209  
 Kinoshita L. 5H580  
 Kirby R. D. 5H523  
 Kircher R. 5H83  
 Kirk A. D. 5E557  
 Kirk D. N. 5H331  
 Kirk R. E. 5H476  
 Kirkbride C. G. 5M266  
 Kirkwood J. 5E691  
 Kirkachfeld L. 5H172  
 Kirshenbaum A. D. 5H401  
 Kischio W. 5M22  
 Kiser L. H. 5H523  
 Kishi T. 5E373  
 Kishida Y. 5H319  
 Kiss A. S. 5M118  
 Kiss L. 5P47  
 Kita D. A. 5H145  
 Kitagawa T. 5H18, 5H91  
 Kitahara Y. 5H82  
 Kitano H. 5H66  
 Kitano Y. 5H141  
 Kitao T. 5H199  
 Kiyoura K. 5H301  
 Kjellström P. O. 5M84  
 Klamann D. 5H110  
 Klanderg P. 5E711  
 Kleg H. 5K265  
 Klein A. 5E472  
 Klein A. S. 5H1  
 Klein E. 5E676  
 Kleinberg J. 5B39  
 Kleinert J. 5H52  
 Kleinholz M. P. 5M347  
 Klement K. 5H348  
 Klemmer A. 5H302  
 Klemm H. 5H161  
 Kleppe C. A. 5H29  
 Kilbansky Y. 5H320  
 Kilman N. 5H105  
 Kilr S. 5H172  
 Klopfer A. 5E38  
 Klosowska Z. 5H133  
 Kling M. P. 5H166  
 Klyne W. 5H320  
 Kneser H. 5E629  
 Knight H. M. 5H129  
 Knipper A. 5H13  
 Knorr C. A. 5E1, 5E753  
 Knowles M. B. 5H1418  
 Knowles W. S. 5H339  
 Knowlton K. P. 5H316  
 Knox J. H. 5E557  
 Knox R. E. 5H315  
 Knudsen A. 5H105  
 Kobashi 5H148  
 Kobayashi H. 5H23  
 Kobayashi T. 5H165  
 Kobayashi Y. 5H229  
 Kobe K. A. 5E384  
 Koberstein E. 5H119  
 Kobler A. 5H339  
 Koblitz P. F. 5H126  
 Kobylinski T. 5E662  
 Koch H. 5H126  
 Kocher R. B. 5H201  
 Kodama J. K. 5H388  
 Koenig G. 5H390  
 Koenig J. L. 5E154  
 Koenigswald G. H. R. 5H78  
 Koerner J. 5H129  
 Kögl P. 5H412  
 Kögler H. 5E667  
 Köhler E. K. 5H231  
 Köhler H. 5E120  
 Kohn H. W. 5E620  
 Kohn J. A. 5E345  
 Kohn W. 5E7, 5E471  
 Kohonen T. 5E457  
 Koizumi E. 5E715  
 Kokes R. J. 5E28  
 Kokot I. 5H282  
 Kolár V. 5H101  
 Kolding K. E. 5H164  
 Kollmann F. 5M5, 5M6  
 Kolib A. 5H166  
 Kolodziejczak K. 5E360  
 Kolos Pethes E. 5H304  
 Kolowáry G. 5H195  
 Koltzsch R. J. 5H392  
 Komatsu F. 5H207  
 Komatsu M. 5H239  
 Kumura Y. 5E221  
 Kondo J. 5H343  
 Kondo T. 5H555  
 König H. B. 5H191  
 Königsgavel R. 5P9  
 Konishi F. 5H128  
 Konishi H. 5P43  
 Konishi K. 5H199  
 Konishi L. 5H581  
 Konkoly Thege L. I. 5B499  
 Konno L. 5H574  
 Konta J. 5H18  
 Koontz F. H. 5H516  
 Konicanica M. 5H70  
 Köhl J. 5H5  
 Korkisch J. 5H51  
 Körnendy I. 5H84  
 Kornfeld E. C. 5H418, 5H419  
 Körös Z. 5H448  
 Korte F. 5H171  
 Korver M. P. 5E768  
 Korveze A. E. 5E461  
 Koryta J. 5H768  
 Kosciński R. 5H241  
 Koshino A. 5H543  
 Kosmider J. 5P49  
 Kosmin M. 5H564, 5M323  
 Koszde E. 5H38  
 Kotarski A. 5H107  
 Kotewale D. A. 5H11  
 Koutský J. 5H245  
 Kovacs K. 5H212  
 Kovács M. 5H360  
 Kovarik B. 5H53  
 Kovatsita M. 5H354  
 Kovitz A. A. 5E586  
 Kowal R. E. 5H64  
 Kowaleski Z. 5H297  
 Kowalski A. 5H39, 5H395  
 Kraft J. 5H15  
 Král S. 5H72  
 Kramer L. 5E597  
 Kranz M. 5H226  
 Kränzlein P. 5H141, 5H112  
 Krüssig H. 5H444  
 Krause A. 5E630, 5E635, 5E639, 5E644, 5E645, 5E656 — 5E658, 5E674  
 Krechma L. C. 5M393  
 Krejci M. 5H45  
 Kremen S. S. 5H1651  
 Krenbeller A. 5E364  
 Kren J. 5H12  
 Krespan C. G. 5H274  
 Kretschmer K. F. 5H238  
 Krevelen D. W. 5E581  
 Krey H. G. 5H181  
 Krieger H. 5P55  
 Krimm H. 5H143  
 Krimmel J. A. 5H91  
 Kriner W. A. 5E19  
 Krishnamurthy H. G. 5H404





- J. D. 5114  
 P. 5114  
 5116  
 51284  
 K285  
 1649  
 5174, 5110  
 5192  
 5137  
 P. 516  
 5199, 5110  
 51309  
 51432  
 K371  
 51316  
 5112  
 C. 51103  
 51159, 51160  
 F. 515  
 51434  
 51178  
 10  
 51280  
 K117  
 5103  
 51595  
 51166  
 51166  
 51336  
 515251  
 R. 51391  
 51240  
 5174  
 H285  
 J. 51223  
 51103  
 513  
 515471  
 241  
 85  
 51238  
 51291  
 51408  
 51178  
 51348  
 5126  
 51425  
 51243  
 5152, 51153  
 W. 51278  
 171  
 51229  
 51359  
 E. 51191  
 A. 51146  
 51175  
 D. 5144  
 51558  
 D. 51333  
 W. 51244  
 H. 51228  
 L. 51343  
 51157  
 F. 51337  
 H. 51542  
 G. 5119  
 T. 51333  
 A. 51119  
 E. 51314  
 96  
 McEwen F. L. 511477  
 McEwen W. E. 51286  
 McFadden B. A. 51107  
 McGarvey J. E. B. 51364  
 McGee T. D. 51251  
 McGinn J. H. 51871  
 McGowan T. D. 51558  
 McGrath J. J. 51336  
 Machado Leal J. 511465  
 McHale J. E. 511208  
 Machintosh W. D. 51126  
 Maciaszek S. 51189  
 Mack C. H. 51385  
 McKelvey V. E. 5111  
 McKend J. 51135  
 McKennis H. 51355  
 Mackenzie J. 51255  
 MacKenzie J. S. 51174, 51110  
 McKetta J. J. 51384  
 Mackie I. M. 5179  
 Mc Kusick B. C. 51274  
 McLamore W. M. 51334  
 McLean A. F. 51185  
 McLean C. D. 51164  
 McLennan J. A. 51392  
 MacLinn W. A. 51167  
 McMahon J. E. 51125  
 McManus J. M. 51378  
 McManus O. J. 51579  
 McNally E. M. 51392  
 McNatt P. B. 51192  
 McNeece C. R. 51186  
 McNesby J. R. 51577  
 McNutt W. S. 51374  
 McOmie J. P. W. 51186  
 MacWaters J. T. 51871  
 Madan M. 51385  
 Maddox R. N. 51185  
 Madigan D. C. 51180  
 Madorsky S. L. 51150  
 Maeder A. 51144  
 Magat M. 51202  
 Magerlein B. J. 511401, 511405  
 Magliola M. 51377  
 Magne F. C. 51128  
 Magyar M. 51649  
 Maher J. L. 51306  
 Mahieux F. 5111  
 Maillet J. 51129  
 Maioli L. 51118  
 Mair B. 51189  
 Maisch W. G. 51665  
 Majer J. R. 51184  
 Makinson R. E. B. 51396  
 Makower R. U. 51172  
 Malcher J. 511427  
 Malenke E. 51225  
 Malik R. 511226  
 Malik W. U. 51769, 51857  
 Malik Z. 51196  
 Malinowski S. 51662  
 Malinsky V. 511427  
 Malinson F. D. 511418  
 Maluk Z. 51168  
 Maluk K. L. 51162  
 Mallison W. C. 51138  
 Malm J. G. 5116  
 Matý J. 511261  
 Mandel 51278  
 Manere P. 511433  
 Mankad N. V. 51137  
 Mann J. B. 51664  
 Manne R. S. 51263  
 Manning D. L. 51179  
 Manning J. J. 511337  
 Manns T. J. 51178  
 Manquenouille R. 5113  
 Mantey N. 511520  
 Maranzana G. 51221  
 Marchand J. 51338  
 Marcheguet L. 51192  
 Marciniak A. 51773  
 Marcinkowski M. J. 51376  
 Marcu G. 51142  
 Marcus R. J. 51175  
 Marczenko Z. 51107, 51120  
 Marian J. E. 51118  
 Marica E. 51169  
 Marinescu L. 51148  
 Maringe A. 51205  
 Markestad S. A. 51426  
 Marković T. 51234  
 Marks R. M. 51176  
 Markstein G. H. 51576  
 Markuza J. 511348  
 Marlow W. F. 51458  
 Marongui E. 51175  
 Maronny G. 51709  
 Maros L. 51194  
 Marquie R. 51180  
 Marsden D. 51110  
 Marsel J. 51597  
 Marsh J. T. 511601  
 Marshall P. G. 511515  
 Marsico J. W. 51139  
 Marsili A. 51167  
 Martin A. W. 51175  
 Martin D. S. 51192  
 Martin H. 51220, 51221  
 Martin W. B. 511312  
 Martineau L. 51140  
 Martinek T. W. 51346  
 Martini O. 51359  
 Martz C. 5124  
 Maruyama T. 51199  
 Marvell E. N. 5118  
 Masaguer F. J. R. 5126  
 Masek J. 51280  
 Mašek V. 51184  
 Masiakowski J. 51274  
 Masland C. H. III 51533  
 Mason E. A. 51165  
 Mason R. B. 51264  
 Massalski T. B. 51217  
 Massart R. 51292  
 Masse J. 51703  
 Massoth P. E. 51611  
 Mastagli P. 51665  
 Maštovský J. 51229  
 Mátaš M. 51340  
 Mather J. 51283  
 Mather J. R. 51116  
 Mathews R. T. 51163  
 Mathieu M. V. 51790  
 Mathur H. H. 51308  
 Mathur N. K. 51167, 51177  
 Matić V. 51302  
 Matolcsy K. 51143  
 Matoušek J. 51389  
 Matoušek J. 51146  
 Matoušek M. 51433  
 Matoušek V. 51256  
 Matsuda H. 51727, 51728  
 Matsui C. 511478  
 Matsui K. 51113  
 Matsukawa T. 511576  
 Matsuki Y. 511173  
 Matsumoto C. 51668  
 Matsumoto C. 51114  
 Matsumoto T. 51367  
 Matsushita T. 51277  
 Matsuura I. 51632  
 Matter M. 51339  
 Mattern J. A. 51161  
 Matteson D. S. 51184  
 Mattikow M. 51341  
 Matz M. 51177  
 Mau G. E. 51337  
 Maudslay J. R. 51535  
 Maurer E. S. 51421, 51422  
 Mauzerall D. 51410  
 Mavrodin M. 51821  
 Maxted E. B. 51647  
 Maxwell J. A. 51157  
 Maxwell K. H. 51787  
 May R. 51145  
 Mayfield F. D. 51147  
 Mayor R. H. 51148  
 Mazalewski F. 51224  
 Mazumdar A. K. 51527  
 Mazumdar B. K. 5124  
 Mazzeno L. W. 51161  
 Mazzinghi A. M. 51255  
 Mead J. B. 5124  
 Meason M. J. F. 51230  
 Medal K. 51427  
 Medlock R. W. 51458  
 Meehan E. J. 51853  
 Meeron E. 51470  
 Mehmel M. 51258  
 Mehrotra R. C. 51260  
 Mehta C. R. 51137  
 Mehta N. C. 51189  
 Meier H. 5112  
 Meikle R. W. 51556  
 Meis J. 51179  
 Meisenhelter G. J. 51198  
 Meiser W. 51313  
 Meissner A. 511642  
 Meister P. D. 51390, 511422  
 Meister W. 51271  
 Melamed S. 51116  
 Melekhova E. 51140  
 Melichar M. 51261  
 Melzard D. E. 51110  
 Mena Navarro E. 51211  
 Menascé S. 51195  
 Mendia L. 511324  
 Meneghini D. 5125  
 Menis O. 51179  
 Menzer G. 51207, 51253  
 Menzer R. E. 51501  
 Merckling N. G. 51116  
 Mercx F. 511385  
 Merényi R. G. 51275  
 Mereşanu P. L. 51117  
 Mérés O. 51298  
 Merminod J. P. 51597  
 Merritt F. R. 51347  
 Mertens de Wilmars E. 51182  
 Mertz C. W. 51184  
 Mervart Z. 51112  
 Merz E. H. 51144  
 Merz R. C. 51379  
 Messing R. F. 51110  
 Mester L. 51294  
 Metcalf J. S. 51167  
 Metzheim C. 51146  
 Meuly W. C. 51534  
 Meunherz D. E. 51344  
 Meunier G. 51332  
 Meunier J. 51233  
 Meyer E. 51140  
 Meyer H. 51352  
 Meyer P. 51295  
 Meyer R. H. 51152  
 Meyer R. O. 51292  
 Meyer W. 51131  
 Michael Nossair H. 51102  
 Michal J. 51138  
 Michaluk A. 51282  
 Micheloni F. 51144  
 Michels J. G. 51349  
 Michelsen O. P. 5118  
 Miczek G. 51140  
 Middleton W. J. 51157  
 Midgley C. M. 51378  
 Midgley H. G. 51378  
 Migita T. 51282  
 Mighetta E. 51206  
 Mihelich J. W. 5121  
 Mikawa Y. 51136  
 Mike T. M. 51301  
 Mikes J. A. 51173  
 Milam J. R. 51294  
 Milbers A. 51382  
 Mildenberger H. 51151  
 Milekić S. 51363  
 Milley W. M. 51325  
 Millage D. R. 51277  
 Miller C. D. 51250  
 Miller D. W. 5142  
 Miller E. L. 51281  
 Miller F. D. 51102  
 Miller J. I. 51264  
 Millet B. 51170  
 Millis R. 51693  
 Mills G. A. 51149  
 Milner O. I. 51245  
 Milojevic M. 51291  
 Minář S. 51302  
 Minářova J. 5157  
 Minc S. 51675  
 Mini V. 51167  
 Mirza Aljaz Beg 51845  
 Misonou A. 51235  
 Missa L. 51292  
 Missbach G. 51161  
 Mitchell D. A. 51418  
 Mitchell D. G. 51151  
 Mitchell H. L. 5119  
 Mitchell T. F. 51213  
 Mitra G. B. 51212  
 Mitra S. K. 5126  
 Mitra S. N. 51195  
 Mitzner B. M. 51418  
 Miyake S. 51329  
 Miyamoto H. 51715  
 Miyasita T. 51253  
 Miyasu A. 51163  
 Miyazaki S. 51165  
 Moan G. 51133  
 Mochel W. E. 51157  
 Mochi Siamondi G. 51211  
 Moczyński K. 51189  
 Mod R. R. 51128  
 Modena G. 51118  
 Modritzer K. 5123  
 Mohamed Elkashef A. 51192  
 Mohan A. 51219  
 Moki T. 51459  
 Moldovan M. 51197  
 Moliński S. 51161, 51203  
 Moll F. 51103  
 Möller H. J. 51427  
 Möller K. D. 51178  
 Möllering K. F. 51447  
 Mollier Y. 51178  
 Molyneux P. 51191  
 Mononoi K. 51136  
 Momose T. 51111, 51157, 51183  
 Moncel M. 51613  
 Monchamp R. R. 51153  
 Mondon A. 51357  
 Mönig H. 51155  
 Moniz W. B. 51147  
 Monk H. 5147  
 Monnard E. 5134  
 Monnier D. 51270  
 Monnier R. 51441  
 Monori S. 51188  
 Monse F. U. 51444  
 Montanari P. 51117  
 Montavon M. 51183  
 Montgomery C. W. 51294, 51130  
 Montonaga K. 51121  
 Montuelle J. 51195  
 Moody P. E. 51362  
 Mookherjee M. K. 51170  
 Mooney R. W. 51198  
 Moore G. E. 51620  
 Moore R. J. 51331  
 Moragne L. 51154  
 Morait G. 51157  
 Morbeck R. C. 51293  
 Morel P. 51475  
 Morero D. 51150  
 Morgan A. I. 5118  
 Morgan C. Z. 51277  
 Morgan J. A. 51314  
 Morgan R. L. 51334  
 Morgner J. 511264  
 Morgner M. 51194  
 Mori Y. 51360  
 Morikawa N. 51282  
 Morris D. A. 51166  
 Morris H. J. 51170  
 Morse R. E. 51124  
 Mortensen H. 51265  
 Morway A. J. 51341, 51342, 51345  
 Mosher H. P. 51568  
 Mosher H. S. 51390  
 Moss K. C. 51232  
 Motoyama T. 5115  
 Motsch K. H. 51191  
 Mott R. A. 51110  
 Moulder E. A. 51166  
 Moura Lima M. 51465  
 Moussa A. 5134, 5135  
 Moussa A. A. 51730  
 Mousseron M. 51318  
 Moxey P. 51113  
 Moyat P. 51144  
 Moyer J. D. 51447  
 Moyle C. L. 511549, 511557

- Mrha J. 5K145  
Mrowec S. 5E606, 5E610  
Muccini G. A. 5E556  
Mück J. 5P520  
Mudholker V. M. 5E224  
Mukai Y. 5D157, 5D183  
Mukaiho T. 5K180  
Mukherjee P. 5E15  
Müller A. 5P178  
Müller E. 5P60  
Muller F. M. 5P437  
Muller G. 5P178, 5J383  
Müller K. 5P23  
Müller O. W. 5K366  
Müller P. 5K157  
Müller W. 5P154  
Muller W. C. 5J102  
Mulley R. D. 5K133  
Mullineaux R. D. 5J133  
Mullowney J. F. 5M203  
Munakata M. 5K299  
Münchow P. 5J176  
Munk H. 5K111  
Münster A. 5E550  
Münze R. 5E431  
Münzel K. 5J1266  
Murahashi S. 5K114, 5K115, 5K246  
Mural K. 5K27  
Murakami Y. 5K27  
Murakoshi I. 5K210  
Muramoto Y. 5E570  
Murata Y. 5K33  
Murbach W. J. 5E496  
Mureck J. 5J1261  
Murdock K. C. 5K128  
Murgu G. 5J148  
Muroi T. 5P379  
Murphy W. A. 5P167  
Murphree E. V. 5M130  
Murphy J. C. 5E345  
Murray A. M. 5E248  
Murray G. T. 5E262  
Murray H. C. 5J1402  
Murty B. V. R. 5E236  
Murty G. S. 5E185  
Musgrave C. 5P326  
Musteat C. 5J1290  
Muth K. 5K138  
Muthuswamy R. 5J1523  
Mutter E. 5J1586  
Myers H. L. 5M300  
Myers R. J. 5E135  
Myklestad O. 5H99  
Mýl J. 5E713  
Mžourek J. 5P1367  
Mžourek Z. 5P1367
- N  
Nace H. R. 5E191  
Nachtigall E. 5H200  
Nadelman A. H. 5P474  
N'ador K. 5J342  
Nagai O. 5E324  
Nagang K. S. 5K236  
Naghizadeh J. N. 5E571  
Nagy G. 5J129  
Nagy M. 5P1649  
Nakagawa G. 5J141  
Nakagawa M. 5E175  
Nakagawa M. 5E198  
Nakagawa Y. 5P121  
Nakai T. 5E459  
Nakai Y. 5E618  
Nakajima M. 5K402  
Nakajima S. 5K239  
Nakamura J. K. 5P116  
Nakamura T. 5E552  
Nakamura Y. 5P1240  
Nakanishi M. 5K310  
Nakanishi S. 5K334  
Nakano J. 5M4  
Nakano Y. 5K41  
Nakaya J. 5E770  
Nakayama M. 5E528  
Nakazawa S. 5J1203  
Nambu M. 5P25  
Napier I. M. 5K150  
Narain D. 5D177  
Nasledov D. N. 5E270  
Nasu T. 5P136  
Natelson S. 5E820  
Natta G. 5P1316, 5P317, 5P1, 5P4  
Naudet M. 5H360  
Naumann H. D. 5H128  
Nauta W. T. 5K346  
Nayudamma Y. 5P626  
Neagle R. E. 5H245  
Neau C. 5E563  
Neher M. B. 5P643  
Nehmé M. 5K278  
Nehring D. 5E654  
Neiswender D. D. 5K147  
Neill E. 5H236  
Neller R. R. 5K175  
Nelson C. M. 5E261  
Nelson F. G. 5H373  
Nelson H. C. 5P456  
Nelson J. 5M347  
Nemeth A. 5M197  
N'emeth G. 5E81  
Nemoto Y. 5P586, 5P587  
Nenitzescu C. D. 5K69  
Nepela D. A. 5E682  
Nepustil S. 5H242  
Nerdal F. 5K110  
Nes C. L. 5K60  
Nettel S. J. 5E7  
Neu R. 5D158  
Neubauer C. 5P180  
Neugebauer J. 5E614  
Neugebauer W. 5P106  
Neumann H. J. 5H70  
Neuwirth R. 5P124  
Nevařil L. 5H80  
Newallis P. E. 5K142  
Newbold G. T. 5K108  
Newey H. A. 5M339  
Newkirk A. E. 5E604  
Newman A. D. 5M230  
Newman M. S. 5J173  
Newman R. C. 5E860  
Newton D. C. 5E450  
Newton J. O. 5E41  
Newton L. P. 5P1474  
Nicholls R. W. 5E84, 5E99  
Nicholson D. E. 5E782  
Nickel E. H. 5P757  
Nickless G. 5D86  
Nickols C. R. 5H149  
Nicolaisen B. H. 5J111  
Nicolescu I. V. 5E653  
Nicolescu-Modestinu A. 5E653  
Nicolescu V. 5J1262  
Nielsen G. K. 5J1266  
Nielsen H. H. 5E152  
Nielsen V. H. 5H112  
Niemeyer H. 5H125  
Nier A. O. 5P3  
Niino S. 5P1574  
Nimrichter F. 5K84  
Nishida T. 5D128  
Nishimura M. 5P199  
Nishiyama I. 5P1631  
Nistor I. 5M45  
Nitka H. F. 5E682  
Nitschmann G. 5H94  
Niwinski T. 5P1380  
Nitzovsky B. 5P1383  
Nobis J. F. 5J169  
Noda C. 5K360  
Noda M. 5P1522  
Noel D. R. 5H372, 5H373  
Noferini A. 5M218  
Nógrádi M. 5J143  
Noll H. D. 5P1313  
Nordine G. 5J1368, 5J1404  
Notevart P. 5E861  
Nováček A. 5J1337, 5J1338  
Novak A. 5E202  
Novák J. 5P1295  
Novák L. 5K348  
Novák L. 5K433  
Novák V. 5P1205  
Novosad J. 5J1196  
Novotný L. 5J13  
Nozaki H. 5E678  
Nozaki H. 5K314  
Nozakura S. 5K246  
Nozawa K. 5P144  
Nozoe T. 5K82  
Nuck W. 5P187  
Nurmberger K. 5K87  
Nussbaum A. L. 5K332  
Nuțescu E. 5P193  
Nutt W. O. 5P1638  
Nutting J. 5H183  
Nutting M. D. 5H70  
Nyilasi J. 5B38  
Nyrén V. 5P1435
- O  
Oaks O. O. 5K27  
Oberthrin H. K. 5D125  
O'Brien J. P. 5P161  
O'Brien N. H. 5K317  
Occhialini E. 5J1233  
O'Connor J. R. 5K281  
O'Connor F. M. 5P163  
O'Connor R. T. 5H359  
Oda J. 5K402  
Oda R. 5P1547, 5P63  
Odaira A. 5P1379  
Odehnal S. 5M194  
Odell N. R. 5M348  
Odgers J. 5E584  
Oehme F. 5P1258  
Øjford A. 5K148  
Ogata I. 5P1235  
Ogata S. 5P34  
Ogawa M. 5E587  
Ogg J. 5P1364  
Oguri T. 5E757  
Ogusi Z. 5P1253  
O'Hara F. J. 5M176  
Ohira M. 5P1390  
Öhman V. 5J1605  
Ohta T. 5K360  
Oishi T. 5E175  
Ojiri K. 5P97  
Oka S. 5K180  
Oka Y. 5P104  
Okáč A. 5E57  
Okada A. 5P1379  
Okada K. 5P25  
Okada M. 5E459  
Okajima Y. 5K92  
Okamoto G. 5E745, 5E747, 5K23  
Okamoto K. K. 5E497  
Okamura S. 5P34  
Okano M. 5P63  
Okazaki S. 5E859  
Okkerse B. 5E273  
Okuda H. 5B74  
Okuda S. 5K234  
Okuda S. 5P121  
Okura Y. 5P121  
Oláh G. 5J185, 5J149, 5J151  
Oldfield J. F. T. 5H292, 5H293  
Olendski W. 5P164  
Oliveto E. P. 5K332  
Olmstead P. J. 5P1454  
Olson B. 5P1178  
Olson L. R. 5J19  
Olson M. M. 5P1276  
Olson R. A. 5E11  
Olson R. L. 5H70  
Olson W. T. 5E594  
Olzewska J. 5P114  
O'Malley T. F. 5E60  
O'Neill W. A. 5J186  
Ong Tjing Gie 5H95  
Onoe T. 5P155  
Onuki K. 5E69  
Onuma T. 5E69  
Opderbeck F. 5P1446  
Opitz G. 5K51  
Opsal P. M. 5M11  
Orchin M. 5E195  
Ördög M. 5D9  
Ordroneau C. 5K16  
Oriente G. 5K395  
Oroschnik V. 5J1559  
Orzu L. 5K75  
Orthner L. 5P151  
Osada K. 5K67  
Ostander R. 5P137  
Österberg R. 5B33  
Osterloh K. 5M172  
Ostteryoung R. A. 5B72  
Ostrowsky B. 5H284  
Ostrowski H. J. 5P1485  
Osztróvsky A. 5H233  
Otaki T. 5E618  
Otsu 5E686  
Ott R. 5K150  
Otto F. P. 5M335  
Oalline C. M. 5H93  
Ough C. S. 5H253  
Ounsted D. 5M119  
Overby R. 5H255  
Overend J. 5E163  
Overend W. G. 5K298  
Overton K. C. 5J1531  
Owen C. H. 5M260  
Owen E. D. 5K26  
Oxley T. A. 5H27
- P  
Pabst E. G. 5P87  
Pachter I. J. 5K347, 5J1367  
Pack D. C. 5E592  
Pack D. H. 5E593  
Pack W. 5H55  
Packer J. E. 5K391  
Packman W. 5H58  
Paddock N. L. 5B22  
Padmini P. R. K. L. 5E400  
Padovani C. 5M68  
Padovani U. 5J1240  
Paetzold R. 5E164  
Pailon P. 5H163  
Paisley W. 5H358  
Pajeau R. 5K21  
Palagyi B. 5P1637  
Palenik K. 5P1479  
Pallos L. 5K305  
Palmer T. W. 5J123  
Palotai G. 5P1610  
Palumbo R. T. 5H28  
Pan S. C. 5J1295  
Pandit A. L. 5K130  
Panepinto G. C. 5J1450  
Pangborn R. M. 5H9  
Panson G. S. 5P12  
Papini P. 5K359  
Papp O. 5J1271  
Pappo R. 5J1426  
Parcell R. F. 5J1362  
Parekh H. V. 5H338  
Parham W. E. 5K176  
Parikh S. R. 5K103  
Paris R. 5J1284  
Park L. H. 5K224  
Parker R. P. 5P127  
Parker W. 5E454  
Parkhi S. 5K165  
Parkin B. A. 5K311  
Parkin E. A. 5J1479  
Parkins G. M. 5B190  
Parly B. 5K3  
Parmenter R. H. 5E309  
Parowski S. 5K305  
Parthasarathy S. 5E399  
Parvi L. 5J115  
Pascoe P. F. 5J163  
Paschedach H. 5J1166  
Passedouet H. 5J1155  
Pasynkiewicz S. 5K245  
Pátek K. 5E291  
Pató T. 5H347  
Patocka S. 5H389  
Patrick L. 5E296, 5E298  
Patrovsky V. 5D124  
Patten L. E. 5H191  
Patton E. L. 5P1579  
Patton J. L. 5M299  
Patzak I. 5K231  
Pauler R. M. 5K1  
Paul H. 5J107  
Paul M. 5P177  
Paul V. 5K317  
Pauilg F. 5J1493  
Paulik F. 5E522  
Pauli P. L. 5M324  
Paulson C. F. 5H332  
Paulson C. M. 5K122  
Paunescu O. 5H78



- Pauschenwein E. G. 5H281  
 Pautard F. G. E. 5H294  
 Paviath A. 5H149, 5H151  
 Pavry L. G. 5H5  
 Pawlik H. 5H1503  
 Payne G. B. 5H49  
 Payne J. H. 5H101  
 Paynter O. E. 5H1533  
 Peacock R. D. 5B27  
 Peet N. P. 5M263  
 Pech A. E. 5H180  
 Pedersen C. 5H299  
 Pelavin M. 5E14  
 Pelc B. 5H323  
 Pelc K. 5H142  
 Pelle B. J. 5H1562  
 Peller P. 5E158  
 Pelzel E. 5H231  
 Peng C. J. 5H147  
 Penn W. S. 5H172, 5H314  
 Penner S. S. 5E590  
 Peraldo M. 5P1  
 Percival E. 5P79  
 Peredi J. 5H366  
 Pereira Neto J. R. 5E7  
 Perie J. 5E434  
 Perina Z. 5H326, 5H327  
 Perk C. G. M. 5H306  
 Perkampus H. H. 5E120  
 Perkins B. D. 5H475  
 Perkins J. 5H387  
 Perlman E. 5H440  
 Perlin M. I. 5H191  
 Perrin C. 5E132  
 Perry S. F. 5H171  
 Persidsky D. J. 5H1507  
 Person W. B. 5B54  
 Perticucci T. 5H266  
 Pesch A. W. 5H1450  
 Pesek M. 5E837  
 Pesty L. 5H176  
 Peszat C. 5H347  
 Peterlein K. 5H122  
 Peters F. E. 5H16  
 Petersen E. E. 5H38  
 Peterson A. H. 5H68  
 Peterson W. H. 5H298  
 Pétéry J. 5K285  
 Petit E. L. 5H262  
 Petit J. 5H195  
 Petitcolas P. 5H207  
 Petkovic I. 5H357  
 Petro F. 5H192  
 Petralia S. 5E37  
 Petree M. C. 5P74  
 Petrescu C. 5H117  
 Petró P. S. 5H139  
 Petro J. 5E624  
 Petropoulos J. C. 5H268, 5H269  
 Petrov S. 5H291  
 Petrow S. 5H291  
 Petru V. 5H331  
 Petry F. 5H315  
 Petter R. C. 5B14  
 Petzold P. J. 5E383  
 Petschel A. 5K322  
 Peuere E. G. 5H115  
 Pevrak F. 5M309  
 Peyton G. 5K80  
 Peyt F. A. 5H268  
 Pfafn W. 5H132  
 Pfanschmidt O. 5B395  
 Pfanz H. 5H336  
 Pfefferkorn G. 5E370  
 Pfeiffer K. J. 5H423  
 Pfenninger H. 5H215  
 Pfenninger H. H. 5E303  
 Pfrengle O. 5K70  
 Phansalkar R. 5E849  
 Phelps C. 5H64  
 Philcox H. J. 5E17  
 Philibert, Mme 5H433  
 Philip J. R. 5E6, 5E692  
 Philippe J. 5H244  
 Philpotts A. R. 5E177  
 Pichler H. 5M93, 5M166  
 Pickell M. W. 5M304  
 Piekos R. 5H250  
 Pieroh E. A. 5H350  
 Pierson W. R. 5E410  
 Piester L. W. 5K26  
 Pietrusza E. W. 5H420  
 Pietrzok H. 5H107  
 Pietsch H. 5H147  
 Pilar A. 5H87  
 Pilic A. 5H446  
 Pillai C. N. 5K32  
 Piloni R. A. 5H271, 5H274  
 Pincus J. B. 5E820  
 Pines H. 5K32  
 Pinner S. H. 5P48  
 Pinney C. F. 5H48  
 Pino P. 5P6  
 Pinson E. R. 5H356  
 Piontelli R. 5E759  
 Piotrowski S. 5K375  
 Piper D. E. 5H1596  
 Piper E. 5H184  
 Piris Pineiro J. 5H177  
 Pirner K. 5H159  
 Pirtea T. I. 5H67  
 Pirvu F. 5H308  
 Pitzer E. W. 5H197  
 Pixton S. W. 5H27  
 Placek C. 5H393  
 Plankenhorn W. J. 5K324  
 Plaster 5H84  
 Plateau J. 5H198  
 Platz R. 5H151, 5M269  
 Platzek P. 5H23  
 Plebanski T. 5E476  
 Pledger H. 5H329  
 Pliska V. 5B21  
 Plötnner G. 5H137  
 Ploquin J. 5E563  
 Plumet E. 5K332  
 Plyler E. K. 5B150  
 Pobeguín T. 5B29  
 Pobitschka E. 5H283, 5E572, 5H15, 5K291  
 Podlejski J. 5H40  
 Podolan J. 5K435  
 Pohl G. 5K345  
 Polacek J. 5E61  
 Polgar E. B. 5H154  
 Politica B. R. 5H470  
 Pollak G. 5H59  
 Pollard E. F. 5H1579  
 Pollard F. H. 5H86  
 Pollock J. R. A. 5H231  
 Polyak O. 5H60  
 Pomeroy L. R. 5H137  
 Pommer H. 5H333  
 Pool M. L. 5E419  
 Popa E. 5H542  
 Pope S. 5H435  
 Popek L. 5H451, 5H452  
 Popescu C. 5H262  
 Popli S. P. 5H121  
 Popov A. I. 5B54  
 Popov V. A. 5E591  
 Popovac 5K363  
 Popow C. 5K350  
 Poppa H. 5E244  
 Popper T. L. 5H309  
 Poré J. 5H364  
 Porges R. 5H342  
 Porri L. 5B50  
 Port W. S. 5H119  
 Porta A. 5H133  
 Porto S. P. S. 5E7  
 Posedach H. 5H547  
 Post H. W. 5H253  
 Potter C. 5K340  
 Potter C. 5H1494  
 Potter F. E. 5H109  
 Potter R. L. 5E488  
 Pottler P. 5K3  
 Pouillard E. 5H174  
 Pouillon P. 5E548  
 Powell A. S. 5H237  
 Powell R. E. 5E37  
 Powers H. A. 5H46  
 Pozza G. 5H567  
 Praefke R. 5H112  
 Prater N. H. 5M186  
 Predvoditelev A. S. 5E580  
 Preis H. 5H160  
 Preiss D. M. 5M349  
 Pressner S. 5H606  
 Preston C. 5H550  
 Preston R. W. G. 5H384  
 Pretorius V. 5E815  
 5E816  
 Prey V. 5H314  
 Pribil R. 5H70  
 Pribyl E. J. 5H316  
 Price C. C. 5P67  
 Price R. E. 5E24  
 Priede T. 5E583  
 Priestey J. J. 5M202  
 Prill E. J. 5H158  
 Prochazka J. 5H64  
 Prochazka J. 5H272  
 Procopio M. 5H264  
 Procter F. 5H102  
 Proctor B. A. 5K294  
 Proctor B. E. 5H83  
 Prodescu M. 5H293  
 Proebsting E. L. 5H1524  
 Proinov I. 5H120  
 Prosz G. 5H82  
 Protiva M. 5H348  
 Provov D. M. 5K8  
 Prymoe E. 5K421  
 Prystas M. 5H189  
 Przetakiewicz M. 5H446  
 Pszonicki L. 5H64  
 Pugh H. G. 5E27  
 Puisieux F. 5H354  
 Pulchart M. 5H29  
 Pulliam J. E. 5H190  
 Pume D. 5K428  
 Pungor E. 5E409  
 Puri B. R. 5E802  
 Putala E. C. 5H528  
 Putman M. 5M128  
 Putman N. A. 5E179  
 Pyrikil C. 5H149  
 Pyszora H. 5B157, 5B169
- Q
- Queen A. 5H348  
 Quelet R. 5H106  
 Quinn C. E. 5K220  
 Quirk T. P. 5H338  
 Quisenberry K. S. 5E24  
 Qurashi Mazhar Mahmood 5M235
- R
- Raab G. 5H162  
 Rabatin J. G. 5E604  
 Rabek T. I. 5P49  
 Rabinovitch B. S. 5E555  
 Rabinowitch E. 5E689  
 Rabinowitz J. 5H130  
 Rabi R. 5H175  
 Rachou R. G. 5H465  
 Rác I. 5H283  
 Radek O. 5H375  
 Radhakrishnamurthy B. 5P83  
 Radin N. S. 5H53  
 Radnoti L. 5H1649  
 Rado R. 5H105  
 Raffauf R. F. 5H367  
 Raimbault C. 5H28  
 Raisen E. 5E8  
 Raistrick B. 5H112  
 Raiteri E. 5H127  
 Raitt J. S. 5K112  
 Raizada K. S. 5H405  
 Rajagopalan K. S. 5E746, 5H248, 5H262  
 Rajšner M. 5H348, 5H384  
 Raley J. H. 5H133  
 Ram A. 5K356  
 Ramachandran P. K. 5H399  
 Ramakrishna Rao V. 5E124, 5H1245  
 Ramanathan P. S. 5H419  
 Ramaseshan G. 5H262  
 Ramaswamy M. K. 5E408  
 Rambausk L. 5K275  
 Ramirez-Munoz J. 5H23  
 Ramirez Torres O. 5H105  
 Ramos Rodriguez E. 5M20  
 Ramsay D. W. C. 5H601  
 Ramsden H. E. 5H128  
 Ranachowski J. 5K237  
 Randall J. M. 5H8  
 Rands D. G. 5K101  
 Rangel E. 5H9  
 Rank D. H. 5E149, 5E6  
 Rankine B. C. 5H251  
 Rao B. R. 5E400, 5E699  
 Rao H. S. 5E185  
 Rao I. 5E106  
 Rao K. S. 5E400, 5E699  
 Rao K. V. J. 5H363  
 Rao N. K. 5E152  
 Rao P. N. 5H324  
 Rao S. P. 5H167, 5H177  
 Rao T. A. P. 5E92  
 Rao V. K. M. 5H44  
 Rao V. R. 5E106, 5E109  
 Rapoport L. 5H569  
 Rase D. E. 5E513  
 Rasmussen P. 5H259  
 Rasor N. S. 5E44  
 Rassweiler J. H. 5H93  
 Rathje W. 5H110, 5H111  
 Rathousky J. 5H124  
 Ratts K. W. 5H139  
 Ratusky J. 5H162, 5H196  
 Raue R. 5H1514  
 Ravier J. 5E35  
 Rawson J. W. 5H466  
 Ray D. D. 5M16  
 Ray E. H. 5K317  
 Raymond R. 5E382  
 Reynolds S. 5H196  
 Raz B. 5E122  
 Re P. 5H166  
 Read W. F. 5H245  
 Readfearn G. L. 5H146  
 Reagle F. H. 5H49  
 Rebello D. 5H339  
 Reber W. 5K262  
 Reckhow W. A. 5H599, 5H600  
 Redmond J. P. 5E791  
 Rees L. V. C. 5E265  
 Reese D. R. 5H449  
 Reese J. 5H161  
 Reeves W. A. 5H579  
 Regensbogenová E. 5P40  
 Reggel L. 5E382  
 Regnaud P. 5K6  
 Rehán B. 5H5  
 Rehfeld L. 5A13  
 Reich G. 5H642  
 Reichard K. A. 5K402  
 Reichel A. 5E123  
 Reichel J. 5H201  
 Reichstein T. 5H297  
 Reid J. D. 5H1611  
 Reifferscheid H. S. 5H125  
 Reinertshofer J. 5H406  
 Reinhardt H. 5E841  
 Reinhardt R. M. 5H611  
 Reinsch H. H. 5H240, 5H142, 5H1245  
 Reinsdorf S. 5K434  
 Reisch J. 5H396  
 Reisenfeld F. C. 5M203  
 Reiser A. 5H5  
 Reiser J. 5H38  
 Reist E. J. 5H263  
 Reiter B. 5H1184  
 Reitlinger L. 5H604  
 Rennie R. 5H298  
 Rett V. 5H72  
 Rettory A. 5H458  
 Reynolds K. H. 5H255  
 Rezac M. 5H78  
 Ribbens C. 5H346  
 Ribeyrolles P. 5P10  
 Rieca A. 5H231  
 Rice L. M. 5H200, 5H201  
 Rice M. R. 5E571  
 Richard A. 5H207  
 Richard C. 5H123  
 Richards J. R. 5E35  
 Richards N. E. 5E719  
 Richardson F. D. 5K226  
 Richardson J. H. 5H372  
 Richert H. B. 5H562  
 Richert R. 5E13  
 Richter E. 5H453  
 Richter H. 5H171, 5H1

- Richter J. 5J142  
 Ricketts R. W. 5H243  
 Rickson K. O. 5I35  
 Riddell J. L. 5H256  
 Ridi M. 5K359  
 Rieche A. 5I358  
 Riedel A. 5H340  
 Riedl J. 5K220, 5K221  
 Riehl N. 5I102  
 Riemschneider R. 5K73  
 Rienäcker G. 5E55  
 Riesenkampf A. 5K176  
 Riet B. 5B850  
 Righini B. 5E37  
 Rigterink R. H. 5M334  
 Rijkheer J. 5I101  
 Ringelman R. E. 5J19  
 Ripamonti A. 5E216  
 Ripan R. 5B42, 5B52  
 Rips R. 5K180  
 Risseghem H. 5K74  
 Ritchie T. 5K267  
 Ritter H. 5J222  
 Robbins K. C. 5J1447  
 Robedee L. C. 5H383  
 Roberson H. E. 5E866  
 Roberts A. P. 5E396  
 Roberts C. W. 5K85  
 Roberts H. L. 5E162  
 Roberts J. E. 5J1502  
 Roberts M. J. 5H185  
 Roberts M. W. 5E1  
 Roberts T. R. 5B493  
 Robertson W. A. H. 5K177  
 Robet G. 5J1302  
 Robinson D. B. 5J1511  
 Robinson G. C. 5K287  
 Robinson G. W. 5E397  
 Robinson J. E. 5I95, 5I154  
 Robinson R. D. 5K353  
 Robinson R. E. 5K49  
 Robinson R. E. 5J169  
 Robotti A. C. 5M220  
 Rocca B. 5J1249  
 Rochlitz F. 5I1158  
 Rockstroh E. 5I1526  
 Roczniakowa K. 5J1138  
 Robley G. A. 5B9  
 Roe J. E. 5J1291  
 Roeding A. 5J159  
 Roelen O. 5J179  
 Roeser G. P. 5I1301  
 Roesner I. 5I1540  
 Roessler E. B. 5H253  
 Roest van Limburg A. E. 5H227  
 Rogasch P. E. 5E201  
 Rogers D. A. 5I1153  
 Rogers D. T. 5E723  
 Rogers J. J. W. 5I144  
 Rogers L. B. 5B428  
 Rogers R. N. 5J1159  
 Roginski E. 5B650  
 Rohrbach C. 5I18  
 Rohrer H. 5K17  
 Rojowska I. 5H84  
 Rolland C. C. 5M311  
 Romanczyk E. 5M36  
 Romani B. 5I238  
 Romanovsky C. 5K125  
 Romans R. G. 5J254  
 Rongey E. H. 5H128  
 Roos E. 5H129  
 Roosaar H. 5K419  
 Rooswinkel G. 5M241  
 Ropuszynski S. 5K22  
 Rorem E. S. 5I150  
 Rosamulla P. L. 5I148  
 Rösch M. 5I1585  
 Rose F. 5M189  
 Rose H. E. 5B583  
 Rose H. J. 5M109  
 Rosen C. L. 5E29  
 Rosenberg G. von 5H390  
 Rosenberg J. L. 5E797  
 Rosenberg L. 5E60  
 Rosenberg S. D. 5K280  
 Rosendahl F. 5M182, 5M212  
 Rosenfeld D. 5H67  
 Rosenthal F. 5I1480  
 Rosenthal L. A. 5I1351  
 Rosetti M. 5J258  
 Rosinski E. J. 5M268  
 Rosiu I. 5H308  
 Ross M. 5I21  
 Rossi A. J. 5H199  
 Rossi E. A. 5H261  
 Rossini F. D. 5M189  
 Rossini G. 5M218  
 Rossmann K. 5I118  
 Rossmann M. G. 5B214  
 Rossouw A. J. 5J153  
 Rosu D. 5H118  
 Roth B. 5J365  
 Roth S. E. 5H136  
 Roth V. 5I169  
 Rother H. 5H308  
 Rothman E. S. 5J398  
 Rotzler G. 5E706  
 Roussos M. 5J155  
 Routley W. L. 5J1122  
 Roux D. 5B430  
 Row L. R. 5K363  
 Rowan P. P. 5H351  
 Rowe A. A. 5H350  
 Rowe D. H. 5M175  
 Rowe L. C. 5I1267  
 Rowe V. R. 5J1533  
 Rowell E. A. 5H343  
 Rowell J. A. 5I12  
 Rowland G. P. 5I1271, 5I1274  
 Rowland J. F. 5I57  
 Rowlands K. D. 5I176  
 Rowney M. J. 5B510  
 Rowson J. M. 5J264  
 Roy B. R. 5I1195  
 Roy S. N. 5M24  
 Roza P. 5J1273, 5J1303  
 Rüb F. 5K190, 5K192, 5I196  
 Rubin L. J. 5H358  
 Rubin M. 5J1413  
 Rücker G. 5K396  
 Rucker J. T. 5J191  
 Rudinger J. 5K384  
 Rudner M. A. 5I1181  
 Rudness R. G. 5E371  
 Rudolph A. 5B446  
 Rudy E. 5B313  
 Rüegg R. 5I183  
 Rummelin J. 5I1342  
 Ruschig H. 5J1364  
 Rust J. B. 5J189  
 Rutherford H. A. 5I1523  
 Rutledge F. E. 5J152  
 Ruttevit K. 5H222  
 Ruysen B. 5H333  
 Rybka S. 5K264  
 Rychtera M. 5K240  
 Ryder E. E. 5M333  
 Ryder R. C. 5J190  
 Rybager R. 5E79  
 Rylander P. N. 5B650, 5J198  
 Rypar V. 5H177  
 S  
 Sachdev H. S. 5K236  
 Sadini V. 5H156  
 Saegbarth K. A. 5K18  
 Saetonne M. F. 5K112  
 Sagal J. 5J1597  
 Sagar A. 5B380  
 Sage B. H. 5H57  
 Sagel K. 5B550  
 Sagers D. 5J1464  
 Sahota S. S. 5J1180  
 Saikachi H. 5K233  
 Saint-Priest P. 5I1636  
 Saito A. 5E49  
 Saito J. 5I1240  
 Saito K. 5B47  
 Saito T. 5J1478  
 Saito Y. 5E89  
 Saijo M. 5I1430  
 Sakaguchi S. 5H148  
 Sakai W. 5B659  
 Sakano S. 5E678  
 Sakata G. 5K402  
 Sakura T. 5I141, 5I170  
 Sakurai K. 5I25  
 Salin M. R. 5E11  
 Salomao P. 5B566  
 Salomone B. 5J292  
 Salter E. J. 5I1349  
 Saltonstall R. B. 5H277  
 Salyer J. O. 5I1124  
 Samejima M. 5E714  
 Samir Azizi Abdul-Rahim 5H344  
 Sammour H. M. 5E730  
 Sample J. H. 5I1275  
 Sams R. H. 5I1482  
 Samuels R. M. 5I1436  
 Sanchez Conde C. 5K290  
 Sanchis Cuetto A. 5M217  
 Sanders J. 5B450  
 Sandoval A. 5E65  
 Sandri E. 5K166  
 Sanson L. 5B104  
 Santoro P. F. 5H237  
 Saporito F. A. 5H203  
 Saraga E. 5H21  
 Sarett L. H. 5J1346, 5J1400  
 Sarin P. S. 5K405  
 Sarkanen K. 5I1449  
 Sarkanyne Kiss I. 5J1252  
 Sarma B. 5B540  
 Sarnecki W. 5J1333  
 Sarver J. F. 5B546  
 Sasakai T. 5B859  
 Sasakawa Y. 5J242  
 Sase M. 5K277  
 Sasek V. 5H87  
 Sasin G. S. 5K122  
 Sasin R. 5K122  
 Sasuga H. 5I136, 5J119  
 Satinover N. 5H78  
 Sato N. 5B742, 5B745, 5E747  
 Sato S. 5E69  
 Sato T. 5K104  
 Sato Y. 5B530  
 Satow T. 5K193  
 Satragno N. 5B531  
 Sauer H. A. 5K241  
 Sauer J. 5K408  
 Sauer J. C. 5K65  
 Saul E. L. 5H429  
 Saunders R. K. 5M353  
 Savary M. 5H160  
 Sayul M. 5I115  
 El Sawi M. M. 5K295  
 Saxena I. D. 5J1508  
 Sayeed Akhtar 5B647  
 Szavsky V. 5H79  
 Scaroni A. 5K9  
 Scarpati M. L. 5K395  
 Schaeffer H. J. 5K392  
 Schaeffer O. A. 5I2  
 Schäfer C. 5K361  
 Schäfer W. 5I187  
 Schaurer G. 5H30  
 Schedling J. A. 5B508  
 Scheel H. V. R. 5K27  
 Schenkel G. 5I153  
 Scherer J. R. 5B163  
 Scherer O. 5I1126  
 Scherer C. W. 5B53  
 Scheve E. 5B625  
 Scheve J. 5B625  
 Schieck O. 5J141  
 Schidrowitz P. F. 5I1582  
 Shields D. J. 5I101  
 Shiele C. 5B243  
 Schiemann G. 5I1236  
 Schiermeier K. F. 5M340, 5M351  
 Schiff L. I. 5E50  
 Schild E. 5H236  
 Schill K. 5K70  
 Schilling K. 5H216  
 Schimmelschmidt K. 5H395  
 Schindler O. 5K297  
 Schindler W. 5J1371  
 Schinn E. 5K40  
 Schlag E. W. 5E555  
 Schlenk W. 5M298  
 Schlenker R. 5K276  
 Schlichting E. 5I107  
 Schlichting H. 5I295  
 Schlucker C. R. S. 5B723  
 Schmiersow J. 5K385  
 Schmerzler E. 5B820  
 Schmid E. W. 5B134  
 Schmid G. M. 5B750  
 Schmid M. 5H111  
 Schmidlin J. 5J1414  
 Schmidt A. 5B446  
 Schmidt J. J. E. 5K91  
 Schmidt R. 5I124  
 Schmidt W. 5E38  
 Schmidt W. 5J1200, 5J1201  
 Schmidt-Barbo D. 5J1364  
 Schmitt P. O. 5I1625  
 Schmitt H. W. 5B33  
 Schmitz K. 5I1122  
 Schmole H. 5H322  
 Schmutzler A. F. 5I1280  
 Schnabel E. 5K386  
 Schnabel P. M. 5H112  
 Schneider A. 5M6  
 Schneider E. 5I150  
 Schneider F. 5K383  
 Schneider F. 5I1218  
 Schneider F. W. 5B533  
 Schneider G. 5B498  
 Schneider H. 5I145  
 Schneider H. J. 5B446  
 Schneider L. 5J1216  
 Schneider L. A. 5I1651  
 Schneider O. 5J1359  
 Schneider W. 5K339  
 Schneider W. P. 5J1401, 5J1403  
 Schnell H. 5J143  
 Schnerch C. 5M4  
 Schober R. 5H99  
 Schödel E. O. 5I1541  
 Schoen J. 5M119  
 Scholte T. G. 5M193  
 Schön G. 5H447  
 Schönberg F. 5H130  
 Schönfeld F. 5E799  
 Schoor A. 5J1136  
 Schöpf C. 5K368  
 Schorning P. 5I1501  
 Schorr M. 5J1406  
 Schotte W. 5H53  
 Schrader G. 5J1537, 5J1538, 5J1540, 5J1543, 5J1546, 5J1462  
 Schrader H. 5I160  
 Schrader M. E. 5H187  
 Schräml W. 5K370  
 Schreckegast C. 5H375  
 Schreiber J. 5K190  
 Schremmer H. 5H352  
 Schrieker O. 5M273  
 Schriener W. H. 5J1530  
 Schriesheim A. 5M171  
 Schriener J. E. 5I1366  
 Schroeder H. 5B445  
 Schröter A. 5K212  
 Schuder D. L. 5J1472  
 Schulek E. 5E99  
 Schulek E. 5J191  
 Schulte K. E. 5K396  
 Schultheis W. E. 5H28  
 Schulz H. 5K285  
 Schulz J. 5B453  
 Schulze G. 5I191  
 Schulze W. 5K423  
 Schürhoff H. 5M126  
 Schuringa A. 5E53  
 Schurter W. H. 5B569  
 Schütte R. 5B443  
 Schütz H. 5I1444  
 Schütz J. 5H364  
 Schwab G. M. 5B1, 5B629  
 Schwabe K. 5B1  
 Schwabenberg A. 5J1115  
 Schwartz A. B. 5K127  
 Schwartz E. 5I1177  
 Schwarz R. 5I1508  
 Schweishelmer W. 5H423, 5H428  
 Schweitzer O. 5I1135  
 Schwerdtner H. 5H375  
 Sconce J. S. 5J191  
 Scott L. B. 5H25  
 Scott M. L. 5H184

- Scott M. W. 5J1231  
 Seaborg W. E. 5M237  
 Seaborg G. T. 5J175  
 Seabhan-Danon J. 5P46  
 Sebek O. K. 5J1403  
 Sedivec V. 5J166  
 Sedlacek B. A. J. 5H343, 5H347  
 Sedzimir J. 5M221  
 Seed L. 5H115  
 Seefield E. W. 5J195, 5J154  
 Seelbach C. W. 5M345  
 Seeley R. D. 5H167  
 Seeliger A. 5K292  
 Seger P. M. 5M335  
 Segre E. 5B50,  
 Séguier J. 5B57  
 Seibold E. A. 5B139  
 Seidl R. 5B310  
 Sella H. 5K214  
 Sells A. 5H246, 5H256  
 Selyama T. 5B659  
 Sekhar B. C. 5H304  
 Seki T. 5K239  
 Sekido M. 5H548  
 Sekiguchi K. 5B834  
 Selbin J. 5B59  
 Selig H. 5B16  
 Seligman A. 5H270  
 Seligsberger L. 5H641  
 Selleby L. 5M1  
 Seltzer E. 5H203  
 Selwitz C. M. 5J183  
 Selwood P. W. 5B786  
 Sen S. 5K356  
 Sen S. K. 5H250  
 Sengupta P. 5K403  
 Sen Gupta P. N. 5J195  
 Sen Gupta S. R. 5H573  
 Senkariuk V. 5J1432  
 Senn O. 5J1216  
 Seo M. 5H275  
 Serfass E. J. 5E10  
 Serota L. 5K173  
 Serpolanu G. 5J149  
 Serres C. 5J136  
 Serwatzky G. 5K231  
 Seshadri K. 5K42  
 Sechardri S. 5K130, 5K131  
 Seshadri T. R. 5K168, 5K404, 5K405  
 Sethna S. 5K165  
 Setterholm V. C. 5H442  
 Setze P. C. 5B594  
 Sevier K. 5B454  
 Sevin R. 5K147  
 Seward J. H. 5K83  
 Sewell P. R. 5E77  
 Sexsmith D. R. 5K393  
 Seyffert C. F. 5J197  
 Shabaker H. A. 5M271  
 Shabica A. C. 5J1314  
 Shacklett C. D. 5J1594  
 Shah M. J. 5H38  
 Shah N. M. 5K103  
 Shah R. C. 5K169  
 Shah V. R. 5K169  
 Shapiro B. L. 5K376  
 Shapiro H. 5M320, M321  
 Shapiro S. L. 5J1319, 5J1352  
 Sharkey E. S. 5E18  
 Sharkey W. H. 5K84  
 Sharma B. 5B413  
 Sharp D. W. A. 5B232  
 Sharp S. P. 5J1104  
 Shashoua V. E. 5H410, 5H414  
 Shaw D. M. 5H116  
 Shaw J. C. 5J147  
 Shaw J. T. 5H612  
 Shaw W. H. R. 5H14  
 Shee R. T. 5E10  
 Sheibe K. 5H222  
 Shelberg W. E. 5H305  
 Sheldon F. R. 5H21  
 Shellard A. D. 5M329  
 Shellef T. H. 5H197  
 Shelton J. R. 5P333, 5P54  
 Shenk W. J. 5J1165  
 Shen Kwan-Thing 5H396  
 —5H398, 5H401—  
 5H405, 5H412  
 Shepherd G. 5M263  
 Shepherd R. G. 5H146  
 Sheppard N. 5B790  
 Sherill J. C. 5H372  
 Sherwood P. W. 5M206  
 Sherwood J. N. 5H372  
 Sherwood P. W. 5J142  
 Shiba K. 5B459  
 Shideler J. J. 5K396  
 Shideler N. T. 5H221  
 Shigematsu T. 5J191  
 Shigemitsu M. 5H262  
 Shimada K. 5B605, 5B607  
 Shimasaki K. 5J1103  
 Shimizu K. 5J1307  
 Shimizu S. 5H535  
 Shindo K. 5B618  
 Shindo S. 5J1103  
 Shiner V. J. 5K331  
 Shipman C. W. 5B585  
 Shirai H. 5K222, 5K223  
 Shirane G. 5B225  
 Shoemaker D. P. 5B221  
 Shombert D. J. 5B797  
 Shoolery J. N. 5K218  
 Shoot L. E. 5K238  
 Shore M. 5H292  
 Shorr W. 5H24  
 Short G. 5H168  
 Short W. W. 5H57  
 Shull G. M. 5J1415  
 Shull H. 5B54  
 Shueltz J. F. 6B660  
 Shuman F. A. 5M322  
 Shryne T. 5K264  
 Sibbitt L. D. 5H28  
 Sicher J. 5K384  
 Siciński R. 5K305  
 Siedel W. 5J1364  
 Siegel B. 5B76  
 Sieglitz A. 5H126  
 Sienkiewicz B. 5H174  
 Sih C. J. 5J1295  
 Sihtola H. J. 5H383, 5H441  
 Sila-Nowicki A. 5H356  
 Silberg A. 5K120  
 Sille G. 5K359  
 Sillis S. A. 5B670  
 Silman H. 5K162  
 Silver A. H. 5B186  
 Silverstein R. M. 5K218  
 Silverstone N. M. 5J174  
 Sulvey J. K. G. 5H315  
 Simamura O. 5K282  
 Simek L. 5P40  
 Simkova A. 5J1309  
 Simmons B. A. W. 5E27  
 Simon A. 5B164  
 Simon G. 5H176  
 Simon L. 5K260  
 Simonoff G. 5B39  
 Simons F. P. 5H127  
 Simonyi I. 5J127  
 Simpson S. G. 5J132  
 Simpson W. 5B260  
 Sims J. G. 5J1549, 5J1557  
 Sinclair C. G. 5H20  
 Sinclair D. A. 5E18  
 Singer S. P. 5P6  
 Singh B. 5J180  
 Singh D. D. 5B802  
 Singh R. P. 5J180  
 Singhal G. S. 5B798  
 Singlar M. 5J163  
 Sinha R. N. P. 5B20  
 Sinkoff M. D. 5H342  
 Sirakawa K. 5K226, 5K227  
 Sisido K. 5K314  
 Skancke P. N. 5B138  
 Skau E. L. 5H128  
 Skinner B. J. 5J32  
 Skogan O. 5J1276  
 Skorinko G. 5B149, 5B8  
 Skulski L. 5B128  
 Sladeczek J. 5J112  
 Slansky E. 5T95  
 Slavicek M. 5K182  
 Slezak F. B. 5J170  
 Slocumba R. J. 5H124  
 Slomp G. 5K71  
 Slota P. J. 5P71  
 Sly W. G. 5B221  
 Small P. A. 5K133  
 Small S. H. 5H390  
 Smiltens J. 5K281  
 Smirous F. 5B21  
 Smisek M. 5B57  
 Smith A. B. 5H185  
 Smith A. H. 5M318  
 Smith B. C. 5B712  
 Smith C. J. 5J111  
 Smith C. W. 5J176  
 Smith D. I. 5B729  
 Smith D. L. 5J156  
 Smith G. E. 5B347  
 Smith G. E. 5K261  
 Smith G. F. 5K350  
 Smith H. 5K322  
 Smith J. F. 5B814  
 Smith M. R. 5M270  
 Smith R. F. 5J1471  
 Smith S. R. 5B577  
 Smith W. G. 5B411  
 Smith W. J. 5H421  
 Smith W. W. 5T56  
 Smolik S. 5K349, 5K373  
 Smout G. R. 5H183  
 Smrt J. 5K393  
 Smrz R. 5J196  
 Smullin C. F. 5E70  
 Sneyd H. 5H516  
 Snider W. L. 5M267  
 Sobhanadri J. 5B71  
 Sobleranski W. 5H1  
 Sobolev G. K. 5B582  
 Socolovsch R. 5J123  
 Soda T. 5B475  
 Soden W. E. 5H385  
 Soeda Y. 5K13  
 Sohumann E. 5H331  
 Sokol L. 5J151  
 Sollmanan P. B. 5J1417  
 Solomon I. 5J1293  
 Solomon L. 5K252  
 Solomon O. 5H93  
 Solonizin Y. 5B783  
 Soloway H. 5J1319  
 Soloway S. 5K13  
 Soltesz G. 5K399  
 Soltis J. D. 5M226  
 Solymosi P. 5B631, 5B637, 5B643, 5B638  
 Somerfield G. A. 5K400  
 Somme K. 5H489  
 Somogyi M. 5P47  
 Sondheimer E. H. 5B249  
 Sondheimer F. 5K320  
 Sone T. 5K173  
 Sonneberg J. 5K95  
 Sorm F. 5K335, 5K384, 5K393  
 Sorm F. 5J1162, 5J1196  
 Sorokin P. P. 5E354  
 Soto Gonzalez A. 5M20  
 Souby A. M. 5M263  
 Soucek V. 5H367  
 Southwood R. L. 5H651  
 Souza Ribeiro I. M173  
 Sövegjárto J. 5K248  
 Spacek L. 5K84  
 Spalding D. B. 5H84  
 Sparatore P. 5K410  
 Späth W. 5H323, 5H332, 5H350  
 Specht W. 5H288  
 Spector I. 5K392  
 Spedding F. H. 5B1  
 Speidel H. 5K157  
 Speidel P. 5H204  
 Speller W. P. H. 5H312  
 Spence T. C. 5H416  
 Spencer A. B. 5H293  
 Spencer L. F. 5H235  
 Spero G. B. 5J1401, 5J1403  
 Speziale A. J. 5K60, 5J1563  
 Spighel M. 5B49  
 Spikins D. J. 5H89  
 Spindel W. 5K15  
 Spinner S. 5K227  
 Spoel H. 5B383  
 Spruch L. 5B60  
 Squirrel D. C. M. 5J156  
 Sraier V. 5K4  
 Sree V. 5K185  
 Sreedhara M. N. 5B82  
 Srinivasan V. R. 5P83  
 Srinivasan S. R. 5M102  
 Srivastava R. G. 5B304  
 Srivastava O. N. L. 5E73  
 Stacey M. 5M236  
 Stacy W. O. 5M71  
 Staffin G. D. 5P67  
 Stafford E. M. 5J147  
 Stafford J. D. 5K106  
 Stalder W. L. 5H183  
 Stamp A. 5B127  
 Stancu L. 5K156  
 Standart G. 5H64  
 Stanescu V. 5J1262  
 Stanford G. W. 5M290  
 Stankovic L. 5J189  
 Stanley L. N. 5H159  
 Stanley W. L. 5K104  
 Stansbury H. A. 5J171, 5H127  
 Stansfield M. 5K331  
 Stanton J. M. 5H127  
 Staples P. J. 5J196  
 Starck W. 5H158  
 Stärk E. 5H120  
 Stary J. 5B48  
 Stastny F. 5H173  
 Stauffacher D. 5K309  
 Stauffer D. A. 5K86  
 Stauffer W. 5D122  
 Stautzenberger A. L. 5J185  
 Stebler E. 5H394  
 Steel B. G. 5B45  
 Steel T. W. 5E54  
 Steelman S. L. 5J1443  
 Stefanski T. 5K224  
 Steger E. 5B155, 5B173  
 Steierman B. L. 5K301  
 Steinman J. 5P5  
 Stein G. 5B122  
 Stein W. 5H147  
 Steinhauer E. 5H314  
 Steiner W. A. 5B382  
 Steinhauer A. F. 5H407, 5H408  
 Steinhilper W. 5K142  
 Steinhoff E. 5K254  
 Steinmetzer W. 5H311  
 Steltz A. 5J1104  
 Stenhagen E. 5B79  
 Stephen W. E. 5J1210  
 Stephenson J. L. 5K8  
 Stephenson N. R. 5J1254  
 Stepien A. 5J120  
 Ster J. 5K90  
 Stern G. R. 5H241  
 Stern H. 5H556  
 Sternburg J. 5J1468  
 Sternschuss A. 5P56  
 Steuernagel W. 5H109  
 Stevens W. H. 5H219  
 Stevenson J. H. 5J1482  
 Stevovic J. V. 5B847  
 Stewart D. G. 5H170, 5J1224  
 Stewart P. H. C. 5H313  
 Stewart M. G. 5B22  
 Steiglitz E. 5J377  
 Stier E. 5J1222  
 Stier E. F. 5H67  
 Stigter D. 5B844  
 Still G. G. 5K197  
 Stillwell W. D. 5K126  
 Stimson V. R. 5B558  
 Stine J. B. 5H185  
 Stinsky P. 5M243  
 Stirling P. H. 5H140  
 Stirling A. J. 5H119  
 Stoeaser K. 5H370



- Stoffel P. J. 5H394  
Stoian D. 5J144  
Stone L. H. 5H174  
Stokey S. D. 5K334  
Storebo P. B. 5H390  
Storsand B. 5K209  
Story J. S. 5B45  
Stott L. L. 5H170  
Stoy A. 5H139  
Straschill M. 5H244  
Strasheim A. 5J119  
Straub C. P. 5H300  
Straumonis M. E. 5B743  
Straus S. 5P50, 5P53, 5P51  
Strecker H. J. 5K181  
Strehlau D. K. 5H406  
Střelka V. 5B310  
Strnad F. 5J153  
Strobelt F. 5H220  
Stroh R. 5H107  
Strohmeier W. 5K238  
Strudwick J. W. 5H268  
Strunz H. 5H19  
Strzyewska B. 5J184  
Stuart G. W. 5B386  
Stuchlik V. 5M48  
Stucker J. F. 5K139  
Stummeyer H. 5J547  
Sturla P. 5M221  
Su H. C. F. 5K185  
Subbarao E. C. 5B226  
Subrahmanyam S. V. 5B696, 5B697  
Subrahmanyam V. 5H33  
Suchomelova L. 5J16  
Suenaga A. 5B559  
Suffert M. 5B36  
Sugano E. 5H631  
Sujak S. 5H177  
Sujishi S. 5B19  
Sulatycki R. W. 5H457  
Sulcek Z. 5J38  
Suld G. 5K347  
Summers G. H. R. 5K320  
Sunagawa G. 5K235  
Sund K. A. 5J528  
Sund R. E. 5B417  
Sundukov I. N. 5B580  
Sun Yun-Pei 5J1484  
Surany P. 5H20  
Surdeanu E. 5J290  
Surowiak W. 5H22  
Surrey A. R. 5J341  
Susi H. 5B180  
Sutherland L. H. 5M310  
Suthers E. A. 5B685  
Suto E. 5B868  
Sutter W. 5H107  
Suttle H. K. 5H52  
Sutton H. J. 5J185  
Suzuki H. 5J195  
Suzuki M. 5J194  
Suzuta Y. 5K204  
Swain A. P. 5J355  
Swamy B. K. N. 5K113  
Swaney L. R. 5B611  
Swann E. D. 5B684  
Swann M. H. 5J170  
Swann P. R. 5H183  
Swanson A. M. 5H186  
Sweet J. 5H497  
Swenson F. A. 5H166  
Swett L. E. 5J342  
Swiderski J. 5H475  
Swintosky J. V. 5J1449  
Switzer J. L. 5J223  
Sydoriak S. G. 5B493  
Sykora V. 5H90  
Sylvester H. S. 5H393  
Syneczek V. 5B227  
Synek K. 5H34  
Syska Z. 5K261, 5K264  
Szabo D. 5277  
Szabo M. 5H225  
Szabo N. 5H610  
Szabo Z. 5B631, 5B637, 5B638  
Szabo Z. G. 5B643  
Szabone Nagy E. 5J1252  
Szarejko B. 5H218  
Szasz G. 5K212  
Szasz G. 5J271  
Szczebanik R. 5B716  
Szczechowska T. 5K224  
Szechman J. 5K210  
Szejtli J. 5H317  
Szekelyhidy A. 5H37  
Szekeres L. 5J31, 5J54  
Szegal P. 5H177  
Szenes E. 5H94  
Szentmiklosi P. 5J232  
Szentmiklossy P. 5J433  
Szilas E. 5H90, 5H158  
Szilasy K. 5H195  
Szajnajer J. 5B651  
Szoke S. 5J433  
Szor P. 5H360  
Szotyori L. 5K371  
Szuba J. 5M49  
Szule A. 5E7  
Szymanski H. A. 5B158  
Szymkiewicz A. 5H252  
Szysko E. 5H4  
**T**  
Tabushi M. 5H88, 5H91  
Taddei F. 5K118  
Tahara A. 5K316  
Tait P. J. T. 5P45  
Takacs K. 5H649  
Takahashi A. 5H188  
Takahashi M. 5E46  
Takahashi M. 5K54  
Takahashi M. 5K82  
Takahashi T. 5B530  
Takahashi T. 5H329  
Takei F. 5K146  
Takei T. 5K325  
Takeshima S. 5H275  
Takeuchi S. 5K246  
Takeuchi S. 5K193  
Takeuchi T. 5J94  
Taki M. 5H150  
Talenti M. 5H307  
Tamaki Y. 5J169  
Tamblyn J. W. 5H201  
Tamblyn N. 5M13  
Tamura M. 5B47  
Tamura Y. 5K174  
Tamura Y. 5K398  
Tamura Y. 5H80  
Tanabe K. 5B627  
Tanaka I. 5K54, 5K394  
Tanaka I. 5K239  
Tanaka T. 5K265  
Tanaka Y. 5B87  
Tani T. 5J177  
Taniyama T. 5M87  
Tanner K. 5H158  
Tanno T. 5K282  
Tarmy B. L. 5M285  
Iarrago X. 5B39  
Taubes C. 5J1214  
Taubes R. 5B799  
Taufel K. 5H317  
Taurins A. 5K326—5K328  
Tawde N. R. 5B82  
Taylor A. W. C. 5J186  
Taylor E. C. 5K288  
Taylor E. H. 5B620  
Taylor G. J. 5H428  
Taylor H. W. 5B413  
Taylor K. A. 5B145  
Taylor K. M. 5B8  
Taylor M. D. 5K47  
Taylor N. E. 5B229  
Taylor T. I. 5K15  
Taylor V. D. 5H410  
Taylor W. E. 5J68  
Taylor W. E. L. 5M222  
Tazuma J. J. 5J171  
Teague E. D. 5K131  
Teague H. J. 5H292  
Tegge B. R. 5M301  
Te Grotenhuis T. A. 5H171  
Teichner S. J. 5E30, 5K278  
Telegdy Kovats L. 5H158  
Telegut M. 5H308  
Temin S. C. 5H162  
Templeton W. E. 5H378  
Teodorescu D. 5K441  
Teodorescu N. 5J157  
Teplý J. 5B674  
Terashima M. 5B175  
Terenin A. 5B783  
Terpilowski J. 5B482  
Terres E. 5J31  
Terry J. H. 5K321  
Tesarik K. 5J45  
Tesoro G. C. 5J96  
Tess R. W. H. 5J1270  
Thalhofer A. 5H390  
Thamer B. J. 5B542  
Thelin J. H. 5J176  
Theobald C. W. 5K157  
Thermet R. 5J115  
Thibaut C. G. 5M115  
Thiec J. 5K72  
Thiel A. 5H368  
Thiel M. 5J154  
Thiele K. 5J354  
Thilo E. 5K109  
Thodos G. 5B388  
Thoma W. 5H174  
Thoman R. 5H324  
Thomas B. 5H46  
Thomas B. L. 5H477  
Thompson B. R. 5H127  
Thompson M. E. 5J28  
Thompson Q. E. 5K330  
Thomson A. M. 5K71  
Thomson S. J. 5B372  
Thornthwaite C. W. 5H116  
Thorup J. T. 5J109  
Thurzó G. 5J160, 5J162  
Tidwell E. D. 5B150  
Tierney J. W. 5H133  
Tietzová M. 5H172  
Tiffany B. D. 5J135  
Tihlárík K. 5K206  
Tilles H. 5J1570—5J1572  
Timell T. E. 5P81, 5P82  
Timmerman R. W. 5J132  
Timmermans J. 5B3  
Timmler H. 5J192  
Tinker J. F. 5J1597  
Tischbirek G. 5J1105  
Tobe M. L. 5B69  
Togawa S. 5E46  
Toge T. K. 5B525  
Takeshima H. 5H598  
Tokura S. 5P63  
Tokumitsu H. 5H598  
Tolbert B. M. 5K12  
Tolkmith H. 5J1544  
Toll L. 5B649  
Tom T. B. 5M327  
Tomassi W. 5K139  
Tomčić-Mitrović L. 5H334  
Tomisawa H. 5K188  
Tomisek M. 5H632  
Tommla D. R. 5H406  
Tomoda Y. 5B686  
Tomonari T. 5E46  
Tomono M. 5H16  
Toni G. 5J248  
Topham W. H. 5M248  
Török G. 5H18  
Török T. 5J20  
Tosi M. P. 5E20  
Tosima N. 5B715  
Toth R. S. 5B369  
Toth Z. 5J277  
Touhey W. J. 5H315  
Tow D. J. 569  
Townes W. D. 5B345  
Townley E. 5K332  
Toyama O. 5B632  
Toyoda S. 5H240  
Toyoda T. 5J128  
Tracy E. L. 5H312  
Träger H. 5H390  
Trams E. G. 5K413  
Trauffer W. E. 5K391, 5K420, 5K42  
Trave R. 5K126, 5K127  
Travis N. 5B90  
Traxler J. 5K236  
Traylor T. G. 5H619  
Trčka V. 5H373  
Trdlica A. 5H291  
Tregellas-Williams J. 5K118  
Tregillus L. W. 5J1602  
Treibs W. 5B446  
Trippett S. 5K109  
Triulzi C. 5K9  
Trivick D. 5B369  
Trojer F. 5K311  
Trompler J. 5B499  
Trotz S. I. 5K358  
Trueblood K. N. 5B234  
Trump J. G. 5H124  
Trylinski W. 5E48  
Trzebiatowski W. 5B482  
Tsang Sien Moo 5J225  
Tsang Tung 5H196  
Tschoepke R. 5J92  
Tsekholovskaia D. T. 5J112  
Tsou K. C. 5K185  
Tsubota H. 5J138, 5J140, 5J141  
Tsuchihashi S. 5H138  
Tsui A. 5B834  
Tsukamoto A. 5K242  
Tsukiji K. 5K146  
Tsuruoka T. 5K177  
Tsuruta M. 5H543  
Tsutsumi S. 5B668  
Tuijman C. A. P. 5P8  
Tullar B. F. 5J343  
Tundo A. 5K268  
Tuppach H. J. 5J1540  
Turco A. 5B427  
Turcu G. 5H528  
Turnbull L. B. 5K355  
Turner H. S. 5B161  
Turner J. R. 5K182  
Turner R. B. 5B191  
Turner T. H. 5H157  
Turner W. B. 5H401  
Turska E. 5P42  
Turuzumi A. 5B807  
Tusing T. W. 5J533  
Tutthasi S. 5E285  
Twitchett H. J. 5H149  
Tyihak E. 5J252  
Tyrrell A. C. 5B450  
Tyrrell H. J. V. 5468  
**U**  
Uchibayashi M. 5K329  
Uchida I. 5K667  
Uchima N. 5B715  
Ueberwasser H. 5J144  
Ueda F. 5B111, 5H157, 5K234  
Ueda Y. 5J183  
Uehara M. 5K338  
Uei I. 5K234  
Ueno K. 5J199  
Ugi I. 5K202  
Ujhidu A. 5J142  
Ulvid G. B. 5J174, 5J110  
Umano S. 5K41  
Umbach H. 5J552  
Umezawa S. 5K67  
Umiński T. 5H251  
Ungar I. S. 5P3  
Unterstenhöfer G. 5J1469, 5J548  
Upadhy K. N. 5B190  
Urban J. 5H101  
Urban P. 5M286, 5M287  
Urban R. 5J359  
Urbański T. 5B128  
Urushibara Y. 5B549  
Uskert A. 5J438  
Uskoković M. 5K321  
Uyeda R. T. 5K264  
Uzumasa Y. 5J136  
**V**  
Vago G. 5H648  
Vahl J. 5B370  
Vaid J. 5K185  
Vája Z. 5K433  
Valásek V. 5H257  
Valde V. 5B37  
Valens E. G. 5J175  
Valenta Z. 5K408  
Valentin F. H. H. 5H71  
Valentinis G. 5H238  
Vallauri  
Valley L.  
Valori P.  
Vámos B.  
Vance R.  
Vanden  
5K337  
Vanderau  
Vanderkul  
Vandersilt  
Vanderwe  
Vanecek  
Van Meer  
Váradó K.  
Varetilaus  
Varho V.  
Varma I.  
Varnat P.  
Vartiova  
Vas K.  
Vasátko  
Vastagh  
Vaughan  
Vaughan  
Vaupel I.  
Vega J.  
Végh A.  
Veibel  
Veillat  
Velea I.  
Veljkovi  
Velluz I.  
Veltre A.  
Vely V.  
Venkata  
5J508  
Venkata  
Venker  
Ventric  
Venturi  
Venuto  
Veprek  
Veress  
Verly V.  
Verma  
Vesaal  
Vetejak  
Vettier  
Vezinet  
Vickery  
Vida I.  
Vidale  
Vidme  
Vier D.  
Vignall  
Vilcear  
Vilcek  
Vilia I.  
Vines  
Vingie  
Viro  
Virtan  
Visap  
Vishw  
Visser  
Viswa  
Vladic  
Vlaso  
Vlasek  
Vlcek  
Vliet  
Vodna  
Voegt  
Vohw

138, 51146,

S. 51138

34

51K242

146

51K177

511543

51K668

A. F. 51K

51J343

268

51J540

427

528

B. 51K355

51K161

51K182

51K191

H. 51H157

B. 51K401

51P42

51K807

AV. 51J533

E285

51J1419

252

51K450

V. 51K465

51K329

67

51K15

51J444

51J157

338

42

51J171

1

51K52

51K67

1251

3

51J489

51K100

1

51K287

9

51K28

51K549

8

51K321

51K264

51K264

51K264

51K264

51K264

51K264

51K264

51K264

51K264

Vallauri M. E. 5B494  
 Valley L. M. 5B390  
 Valori P. 51J25  
 Vamos E. 5M239,  
 Vance R. F. 5M176  
 Vanden Heuvel W. J. A.  
 51K337  
 Vanderauwera J. 5B233  
 Vanderkulk W. 5B488  
 Vanderalice J. T. 5B65  
 Vanderwerf C. A. 51K286  
 Vanecek S. 51J296  
 Van Meerassche M. 5B233  
 Várad G. 51J553  
 Varetlaus B. 51J167  
 Varho V. J. 51J26  
 Varma I. D. 51K260  
 Varnat P. 5K28  
 Vartiavaara U. 51H107  
 Vas. K. 5H82  
 Vasálko J. 51J489  
 Vastagh G. 51J305  
 Vaughan G. 5E77  
 Vaughan L. H. 51H48  
 Vaupel E. A. 5H43  
 Vega J. R. 5M20  
 Végh A. 51J271  
 Velbel S. 5A16  
 Veillat H. 5M198  
 Velea I. 5H2  
 Veljković S. R. 5B847  
 Velluz L. 51J389, 51J394  
 Velte A. J. 5K246  
 Vely V. G. 51H643  
 Venkatakrishnaiah N. S.  
 51J506  
 Venkataramani B. 51K404  
 Venker P. 51K36, 51K283  
 Ventrice V. 51J228  
 Venturini G. 5B37  
 Venuto L. J. 5M217  
 Veprek-Siska J. 5B21  
 Veress L. 51K366  
 Verly W. G. 51K379  
 Verma R. D. 5B91  
 Vesassalo A. 51J23  
 Vetsjaka K. 5B4  
 Vettler 51H190  
 Vezinet P. 5H360  
 Vickery R. C. 5K73  
 Vida L. 51J278  
 Vidale G. L. 5B151  
 Vidme T. 51J516  
 Vier D. T. 5B25  
 Vignalou C. 5B168  
 Vilceanu N. 51J117  
 Vilecek H. 51H158  
 Villa L. 51H622  
 Vines R. G. 5H314  
 Vingello P. A. 51K142  
 Virot Y. 51K125  
 Virtanen A. J. 51K407  
 Visapää A. 51H445  
 Vishwanath A. K. 51J89  
 Visser P. J. 51J387  
 Viswanathan R. 51J148  
 Vladimir Y. 51H19  
 Vlasoff L. T. 51H472  
 Vloek A. A. 5B72, 5B767  
 Vloek V. 5H234  
 Vliet W. F. 51J530  
 Vodnár J. 51K371  
 Voegtl W. 51J366  
 Vohwinkel F. 51H236

Voigt D. 51J121  
 Voigtländer W. 51H112  
 Vojta G. 5B473  
 Vojta Z. 51J3  
 Vokác Z. 51J326, 51J327  
 Volf M. B. 51K303  
 Vollmer H. 5B512  
 Volz G. 51K164  
 Volz H. 51K408  
 Vondráček B. 51J337,  
 51J338  
 Vondrová O. 5H285  
 Vorisek J. 5B41  
 Vorstenburg F. 5E51  
 Voss H. J. 5M350  
 Vries A. E. 5B439  
 Vuillard G. 5B531  
 Vyas A. 5B189  
 Vyas R. P. 5K42

## W

Wachendorff W. 51H68  
 Wachter H. 51H09  
 Waddell M. T. 5M302  
 Waddington T. C. 5B711  
 Wade K. 5B46  
 Wade R. C. 51J327  
 Wagner A. 5H321  
 Wagner D. W. 5H185  
 Wahid U. Malik 5B845  
 Wahl P. 5B246  
 Wahl R. 51J233  
 Wahlgren H. E. 5M19  
 Waid T. H. 51K328  
 Walchli O. 5M14  
 Walker D. M. 51K109  
 Walker M. T. 5B739  
 Walker P. A. 5B318  
 Walker P. L. 5B791  
 Wall L. A. 5P51, 5P53  
 Wall M. E. 51J398  
 Wall R. F. 5M256  
 Wallace H. B. 51H500  
 Waller L. E. 5H345  
 Wallin C. C. 51H121  
 Wallis C. P. 51J109  
 Wallis J. W. 5B157,  
 5B169, 5B45, 5K210  
 Wallischowa K. 5B610  
 Walter B. H. 51K217  
 Walter G. 5B423  
 Walter L. 5H439  
 Walter W. 51K198  
 Walters H. A. 51J355  
 Walters R. R. 51J126  
 Waither H. 5K353  
 Walz K. 5K410  
 Wang H. E. 5B389  
 Wanklyn J. N. 5H1  
 Ward J. 51J494  
 Ward R. A. 51J223  
 Ward W. R. 5B181  
 Wardrop A. B. 51H434  
 Warfield R. W. 5P74  
 Waring C. E. 5H6  
 Warrant J. 51J394  
 Wassermann A. 5B573  
 Watanabe A. 5K40  
 Watanabe K. 51J183  
 Walters E. H. 5K398  
 Waters J. H. 51K14

Waters F. N. 5B231  
 Watson G. 51J328  
 Watson H. J. 5M333  
 Watson J. T. 51H167  
 Watt G. W. 5B79  
 Watters J. I. 5B62  
 Waugh W. N. 51H117  
 Webb B. H. 5H63  
 Webb G. M. 5K132  
 Webb R. B. 5H252  
 Webb R. L. 5H411,  
 5H435  
 Webber R. T. 5K101  
 Weber M. 51H632  
 Webers V. J. 51J598  
 Webster F. G. 51J595  
 Webster R. C. 5H103  
 Weedon B. C. L. 5B187  
 Weeks R. L. 5M226  
 Wegener W. 51H44  
 Wegler R. 51J548  
 Wegner E. 5K319  
 Wehrli W. 51J216  
 Weichert J. 51K349,  
 5K372, 5K373  
 Weidenbach G. 5B667  
 Weidmann H. 5K300  
 Weikart J. 5M293  
 Weil J. K. 51H19  
 Weinmar R. D. 5K392  
 Weinberg K. 51J352  
 Weiner R. 5B243  
 Weiner R. 5H259  
 Weinmann G. 5H448  
 Weinmann R. C. 51H192,  
 5H193  
 Weintraub A. 51J390,  
 51J422  
 Weir C. E. 51J30  
 Weise A. 5H80  
 Weiss E. 51K275  
 Weiss G. 5M97  
 Weiss G. P. 5K208  
 Weiss M. J. 51K159  
 Weissenfluh H. 5H438  
 Weissert J. 51J217  
 Weissink J. L. 51H569  
 Weis-Fogh O. 51J289  
 Weisz I. 51J354  
 Weisz P. B. 5B663  
 Weitz G. 5B222  
 Welch F. J. 51K244  
 Weiler E. F. 5K220  
 Weller S. W. 51J49  
 Wells D. M. 51H24  
 Wells J. V. B. 51J160  
 Wells R. P. 51K76  
 Welsh J. N. 5B603  
 Welte E. 51J573  
 Wen C. Y. 5H60  
 Wender I. 5B382  
 Wender L. 5H59, 5H61  
 Wendt H. 51J30  
 Weniger S. 5B89  
 Wenkert E. 5K316  
 Werber T. 5B606, 5B610  
 Werblinski W. 51H74  
 Werdelmann B. 5M240  
 Werner R. L. 5B166  
 Werres H. 51J550  
 West D. B. 51H240  
 West P. W. 5H391  
 Wet W. J. 5B815, 5B816  
 Wettern E. F. 5K415

Wettstein A. 51J414  
 Weyer K. 51K248  
 Wheatley G. A. 51J495  
 Whewell C. S. 51H580  
 White D. E. 51H280  
 White E. F. T. 51H405  
 White J. C. 51H154  
 White P. 5B484  
 White P. T. 5M275,  
 M276  
 White W. F. 5H376  
 Whitely D. L. 5H66  
 Whitman G. M. 51H114  
 Whitnack G. C. 5H6  
 Whittet T. D. 51J260  
 Whittier F. C. 51J221  
 Whitworth E. 51J364  
 Whyte G. N. 5B413  
 Wiberg K. B. 51K18  
 Wichlinski L. 51J288  
 Wichterle O. 51H119  
 Wickberg B. 51J164  
 Wicker R. J. 51K70  
 Wiedemann P. 51J545  
 Wiedenbeck M. L. 5B417  
 Wieland P. 51J414  
 Wieland T. 51K352  
 Wiemann J. 51K72, 51H40  
 Wiggins T. A. 5B149,  
 5B6  
 Wigren G. 51H441  
 Wild A. S. 51H419  
 Wildbrett G. 51H106  
 Wilde S. A. 51J507  
 Wilder P. 5K83  
 Wildman W. C. 51K337  
 Wiley R. H. 5B187  
 Wilhelm H. 51H45  
 Wilk Z. 5M95  
 Wilke H. 5H73  
 Wilkins G. J. 5B9  
 Will F. G. 5B753  
 Willemart A. 51K140  
 Williams B. J. 5B241  
 Williams C. H. 51J275  
 Williams C. T. 5H53  
 Williams P. A. 5B590  
 Williams H. 5B575  
 Williams R. 5B274  
 Williams R. B. 5M353  
 Williams R. L. 5B177  
 Williamson D. M. 51K331  
 Willocks W. 51J179  
 Willis B. T. M. 5E2  
 Wills P. A. 51H16  
 Wilmsink G. F. 5H17  
 Wilson A. J. C. 5B2121  
 Wilson C. L. 5H13  
 Wilson E. B. 5B135  
 Wilson M. C. 51J476  
 Wilson R. G. 5B419  
 Winberg H. E. 51K157,  
 51H35  
 Winckhofer R. C. 51H420,  
 51H424  
 Winczakiewicz A. 51H479  
 Winder W. C. 51H186  
 Windisch S. 5H216  
 Wingard M. R. 5H337  
 Winnicki J. 5M39  
 Winstein S. 51K16,  
 5K35  
 Winter A. 5K286  
 Winter J. 51H158

Wintergerst S. 51H66  
 Winternitz P. 51K318  
 Winters J. C. 5M252  
 Winthrop S. O. 51H119  
 Wirner H. 51H40  
 Wirt J. R. 51H194  
 Wirth P. 51H168  
 Wisner-Pedersen J.  
 5H127  
 Wisner P. 51H117  
 Wiśniewski J. 5P42  
 Wissing A. 5M18  
 Witkowska A. 51H226  
 Wittman W. G. 5B25  
 Wittmoser A. 51K204  
 Wizinger R. 51K193  
 Wlassak P. 51K358  
 Wodtke P. 51K109  
 Woessner H. N. 51H416  
 Wohlens H. C. 5H75  
 Wöhlert W. 5H295  
 Wojtczak J. 5B679  
 Wojtkowski R. 51K162  
 Wolf P. 51J153  
 Wolf P. W. D. 5B62  
 Wolf S. 5B67  
 Wolfe J. D. 5M296  
 Wolfram J. C. 51H426  
 5B671, 5B672  
 Wolfram M. L. 51K105  
 Wolfsberg M. 5B554  
 Wolfson L. L. 51H186  
 Wolkoher Z. 51H60  
 Wolski W. 5B640—  
 5B642  
 Wolz H. 51H178  
 Wommack S. J. 51H427  
 Wood D. L. 5B256  
 Wood F. C. 5M284  
 Wood K. Q. 5M315  
 Wood L. B. 51K446  
 Wood R. 5H13  
 Wood S. E. 5B533, 5B534  
 Woodbury H. H. 5B251  
 Woodman A. L. 5B496  
 Woods A. D. B. 5B250  
 Woods J. 5B366  
 Woodward L. A. 5B144,  
 5B145, 5B162  
 Woodward R. B. 51K376,  
 51K408, 51K409  
 Woolf L. A. 5B895  
 Wooten W. C. 51H404  
 Wormgoor B. R. H.  
 51H569  
 Wörner G. 51H446  
 Wornick R. C. 5H83  
 Wright C. S. 5M278  
 Wright C. V. 5B390  
 Wright P. M. 5K313  
 Wright L. W. 51J49  
 Wyant R. E. 5B174  
 Wycherley V. 5P48  
 Wyllie D. 5M222  
 Wynberg H. 51K288  
 Wyszynska A. 5K261

## Y

Yabe A. 51J204  
 Yabuuchi T. 51K174,  
 5K175  
 Yaffe L. 5B456  
 Yajima S. 5B459

Yamamoto D. 5B626	Yoder H. S. 5I30	Zajic V. 5B481	Zentler Gordon H. E.	Zimmerschied W. J.
Yamamoto K. 5K1	Yoneda H. 5B60	Zak L. 5B227	5I1242	5J1198
Yamamoto N. 5E72	Yonemitsu O. 5B175	Zaki W. N. 5B384	Zerweck W. 5J1222	Zinnman W. G. 5B599
Yamamoto S. 5I15	Yoshida M. 5I1392	Zalewski K. 5B702	Zežula I. 5H325	Ziomkowska S. 5J1138
Yamamoto Y. 5I188, 5I191	Yoshiro T. 5H223	Zámorský Z. 5P17	Ziabicki A. 5P31	Zirnite R. N. 5J1197
Yamashita K. 5J1483	Yoshizaki T. 5I1588	Zamrzla E. 5H361	Zia-ur-Rahman 5M235	Zivković Z. 5H115
Yamazaki H. 5P38	Yost R. S. 5J1189	Zana K. 5H41	Zickendrath C. 5J1213	Zižka J. 5J1123
Yamazaki N. 5P36	Young E. J. 5F46	Zangrando T. 5H236	Ziegler H. F. 5H167	Zlatarich S. A. 5B600
Yamaguchi A. 5B141	Young G. S. 5J1134	Zanker V. 5B123	Ziegler K. 5H247, 5H248	Zöllner G. 5J143
Yamaguchi S. 5B337, 5B338	Young H. C. 5J1467	Zaoral M. 5H382	Ziegler W. M. 5J1386	Zosel K. 5H247
Yamaguchi S. 5J1518	Yu Pao-Shang 5I1318	Zarebski H. 5H128, 5H139	Zielinski H. 5M101	Zotti G. 5H342
Yano T. 5J1307	Yurugi F. 5I1379	Zatek J. 5H145	Zielinski S. 5B656	Zsadon B. 5J1387
Yaroslavsky S. 5B113	Yutzy H. C. 5J1602	Zavaritskaya T. A. 5D112	Zielnaba B. 5K298	Zsako I. 5B51
Yarrington N. L. 5H205	Ythier C. 5B48	Zawislawska T. 5I114	Zikmund M. 5B203	Zubeov D. 5J1262
Yashiro T. 5K222		Zawislawska T. 5I114	Zilliken F. 5J1435	Zutty N. L. 5H241
Yasuda S. K. 5J1159		Zbировsky M. 5J1504	Zimmer H. 5H113	Zváček J. 5H349
Yasui E. 5D195	Zábrák D. 5J1305	Zeldin L. 5J1126	Zimmer K. 5D120	Zweifel G. 5H229
Yates D. J. C. 5B790	Zachau H. G. 5H387	Zeleny L. 5H30	Zimmerman H. E. 5H1	Zweifel H. C. 5M350
Yellin H. 5H59	Zaczyński E. 5H341	Zeller P. 5J183	Zimmermann F. J. 5H384	Zýka J. 5J116
Yenicavich W. 5B260	Zagalo A. 5H57	Zemany P. D. 5D126	Zimmermann H. K.	Zyl C. N. 5K69
	Zajac M. 5H3	Zemlička L. 5J177		
		5K300		

# УКАЗАТЕЛЬ АВТОРСКИХ СВИДЕТЕЛЬСТВ СССР

№	номер	№	номер	№	номер	№	номер	№	номер
свидет.	реф.	свидет.	реф.	свидет.	реф.	свидет.	реф.	свидет.	реф.
117367	—5П160	122313	—5П114	125558	—5П541	126505	—5К94	127784	—5П657
117459	—5П97	124564	—5Е79	125649	—5П652	126861	—5П659	128192	—5П155
117618	—5П186	125118	—5И108	126209	—5М317	126988	—5П439	129211	—5К89
120161	—5И290	125239	—5П123	126216	—5П656	127070	—5И454	131054	—5К339
120510	—5К75	125242	—5К93	126431	—5П151	127345	—5П299	131465	—5К335
122088	—5И411	125322	—5М1121	126478	—5И410	127783	—5П655		

## УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Labs, Inc. 5J1312, 5J1388	Arnold Z. 5J177	le de Produits Chimiques) 5J192	Chimische Fabrik Kalk G. m. b. H. 5K113
Adam E. 5J1446	Arzneimittelfabrik Krewel-Le- uffen G. m. b. H. 5J1377	Braun D. F. 5J1603	Chimische Verwertungsges. Oberhausen m. b. H. 5J179
Aerovap Holdings Ltd. 5J1535	Atomic 5H458	Braunschweigische Maschi- nenbauanstalt 5H324	Chimische Werke Albert 5K160, 5I1152, 5I1161,
Air Reduction Co., Inc. 5J152, 5H434	Badische Anilin & Soda-Fab- rik Akt. Ges. 5K207, 5J151, 5J187, 5J198, 5J1166, 5J1168, 5J1333, 5J1547, 5M269, 5M298, 5I1117, 5I1140, 5I1145, 5I1173 5I1177, 5I1178, 5I1186	British Celanese Ltd 5I1519	Chimische Werke Huls Akt. Ges. 5J1141, 5I1112
Akkumulatorenfabrik Dr.Jung- fer L. 5I1175	Baillaud P. 5I1206	British Petroleum Co. Ltd 5M275, 5M283, 5M295	Chemstrand Corp. 5I1411
Alginates Maton Soc. Anon. 5I1609	Balfour H. and Co. Ltd 5M125	British Thomson-Houston Co. Ltd 5I387	Chicago Development Corp. 5K224
Alkali Diamond Co. 5J1576	Baxter Labs, Inc. 5J1455	British Titan Products Co. Ltd 5K76	Chinoin Gyógyszer, Vegyészeti Termékek Gyára 5J1433
Alkaloida Vegyészeti Gyár 5J1380	Bazant V. 5J1214, 5I1164	Burger M. 5H281	Ciba Akt. Ges. 5J184, 5J1130, 5J1209, 5J1213, 5J1215, 5J1220, 5J1339, 5J1350, 5J1414, 5I1144
Alkan M. L. Ltd 4K219	Becker W. 5H195	Burroughs Wellcome & Co. (U. S. A.) 5J1365	Ciba Akt. Ges. 5J184, 5J1130, 5J1209, 5J1213, 5J1215, 5J1220, 5J1339, 5J1350, 5J1414, 5I1144
Allied Chemical Corp. 5I1420, 5I1424	Beecham Research Labs Ltd 5J1348	Callery Chemical Co. 5J1126	Ciba Pharmaceutical Products, Inc. 5J1314
American Cyanamid Co. 5J190, 5J1118, 5J1176, 6J1225, 5J1320, 5J1386, 5J1569, 5J1577, 5M310, 5M311, 5I1138, 5I1143, 5I1268, 5I1279, 5I1286, 5I1612	Bemberg J. P. Akt. Ges. 5I1428	Canos Perez E., Jurado Grijal- bo J. 5I1504	Cie Francaise des Matières Co- lorantes 5J1207, 5J1211, 5I1608
American Home Products Corp. 5J1435	Bergwerksverband G. m. b. H. 5J1552	Carborundum Co. Ltd 5K284	Cie Générale de Construction de Faas, Soubrier J. L. 5M127
American-Marietta Co. 5I1301	Bernard M. L. J. 5I1605	Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 5K218, 5J122	Cie Générale d'Electro-Cérami- que 5K343
American Oil Co. 5K129	Berty J. 5J1142	Celanese Corp. of America 5J168, 5J174, 5J175, 5J1110, 5J1185	Cie Générale de Télégraphie sans Fil 5I1150
American Viscose Corp. 5I1425	Biorex Lab. Ltd. 5J1451	Centre National de Ca Recher- che Scientifique 5J1140, 5J1180, 5H433	Cie de Raffinage Shell Berre 5M307
Amroc Inc. 5K210	Blanc Omya Soc. Anon. 5K105	Chemiebau Dr. A. Zeiren G. m. b. H. 5K107	Cities Service Research and Development Co. 5J170
Anaconda Aluminum Co. 5K223	Booth H. 5I1650	Chimische Fabrik Budenheim Akt. Ges. 5K70	
Arányi A. 5I1169	Bör-, Cipő-, Szőrmepari Ku- tató Intézet 5I1654		
Armour and Co. 5J1443, 5J1447	Borden Co5H176		
Armstrong Cork Co. 5J1269	Borsig Akt. Ges. 5H453		
	Boudin L. 5K239		
	Bozel-Maleta (Soc. Industriel- le de Produits Chimiques) 5J192		
	Braun D. F. 5J1603		
	Braunschweigische Maschi- nenbauanstalt 5H324		
	British Celanese Ltd 5I1519		
	British Petroleum Co. Ltd 5M275, 5M283, 5M295		
	British Thomson-Houston Co. Ltd 5I387		
	British Titan Products Co. Ltd 5K76		
	Burger M. 5H281		
	Burroughs Wellcome & Co. (U. S. A.) 5J1365		
	Callery Chemical Co. 5J1126		
	Canos Perez E., Jurado Grijal- bo J. 5I1504		
	Carborundum Co. Ltd 5K284		
	Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 5K218, 5J122		
	Celanese Corp. of America 5J168, 5J174, 5J175, 5J1110, 5J1185		
	Centre National de Ca Recher- che Scientifique 5J1140, 5J1180, 5H433		
	Chemiebau Dr. A. Zeiren G. m. b. H. 5K107		
	Chimische Fabrik Budenheim Akt. Ges. 5K70		
	Chimische Fabrik Kalk G. m. b. H. 5K113		
	Chimische Verwertungsges. Oberhausen m. b. H. 5J179		
	Chimische Werke Albert 5K160, 5I1152, 5I1161,		
	Chimische Werke Huls Akt. Ges. 5J1141, 5I1112		
	Chemstrand Corp. 5I1411		
	Chicago Development Corp. 5K224		
	Chinoin Gyógyszer, Vegyészeti Termékek Gyára 5J1433		
	Ciba Akt. Ges. 5J184, 5J1130, 5J1209, 5J1213, 5J1215, 5J1220, 5J1339, 5J1350, 5J1414, 5I1144		
	Ciba Pharmaceutical Products, Inc. 5J1314		
	Cie Francaise des Matières Co- lorantes 5J1207, 5J1211, 5I1608		
	Cie Générale de Construction de Faas, Soubrier J. L. 5M127		
	Cie Générale d'Electro-Cérami- que 5K343		
	Cie Générale de Télégraphie sans Fil 5I1150		
	Cie de Raffinage Shell Berre 5M307		
	Cities Service Research and Development Co. 5J170		



- W. J.  
5B599  
5J138  
7. 5J1197  
115  
3  
5B600  
3  
17  
12  
387  
1  
62  
K241  
349  
K29  
5. 5M350
- Cocher Chemical Co. Ltd 5J1328  
Colgate-Palmolive Co. 5J1450, 5H393  
Columbian Carbon Co. 5M313 5M314  
Comercial Solvents Corp. 5M328  
Commissariat à l'Energie Atomique 5E81, 5H152—5H154, 5H156  
Cordeiro J. M. 5H210  
Corning Glass Works 5K334  
Couleurs, Produits Chimiques et Pigments, Soc. Anon. 5H185  
Courtaulds Ltd 5H405  
Crown Zellerbach Corp. 5H507  
Cupra Soc. des Produits Chimiques Soc. Anon. 5K137  
Decupère P. 5H198  
Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin 5K205  
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roesler 5H135  
Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H. 5H155  
Diamond Alkali Co. 5J1536  
Distillers Co. Ltd 5J180, 5J181, 5J170  
Dorn H. 5J1336  
Dow Chemical Co. 5J1139, 5J1152, 5J1311, 5J1329, 5J1544, 5J1549, 5J1555—5J1557, 5J1562, 5J1565—5J1567, 5J1578, 5M334, 5H191, 5H194, 5H407, 5H408, 5H119, 5H165, 5H200, 5H355, 5H402, 5H406, 5H407, 5H416, 5H619  
Dow Corning Corp. 5H165  
Drew E. F. & Col., Inc. 5H386  
Dunlop Rubber Australia Ltd 5H365  
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 5J157, 5J161, 5J194, 5J120, 5J135, 5J172, 5J194, 5J134, 5J1558, 5J1594, 5J1598, 5M319, 5H114, 5H116, 5H167, 5H280, 5H283, 5H297, 5H410, 5H414, 5H516, 5H616, 5H660  
Eagle-Picher Co. 5H366  
Eastman Kodak Co. 5J1595—5J1597, 5J1599—5J1600, 5J1602, 5H141, 5H201, 5H288, 5H404, 5H408, 5H409, 5H413, 5H418  
Egyesült Gyógyszer és Tápa-zergyár 5J169, 5J187  
Elgin Softener Corp. 5H149  
Ellis-Foster Co. 5J189  
Engelhard Industries Inc. 5K340  
Envoldsen K. C. 5H196  
Erickson W. A. & Co. 5H208, 5H209  
Ernest I. 5J1315  
Escher Wyss Akt. Ges. 5K40  
Esso Research and Engng Co. 5J165, 5J167, 5J1134, 5J1137, 5M130, 5M263, 5M264, 5M273, 5M274, 5M285, 5M293 5M297, 5M301, 5M302, 5M341, 5M342, 5M353
- Etat Français, Ministre de la Défense nationale et des Forces armées 5J1188, 5H1506  
Eternit v/h Eerste Nederlandsche Fabrik van Aabest-Cementplatten «Martinit» 5K450  
Ethicon, Inc. 5J1350  
Ethyl Corp. 5J1109, 5M320, 5M321, 5H108, 5H1130  
Extraction Continue de Smet Soc. Anon. 5H120  
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 5J154, 5J155, 5J159, 5J121, 5J143, 5J191, 5J192, 5J1208, 5J1214, 5J1221, 5J1313, 5J1537, 5J1538, 5J1540, 5J1541, 5J1546, 5J1548, 5H107, 5H129, 5H174, 5H514  
Farbenfabrik Wolfen 5J115, 5J1153, 5H194  
Färber G. 5H285  
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 5J1212, 5J1217, 5J1318, 5J1364, 5J1406, 5J1573, 5H390, 5H395, 5H120, 5H125, 5H126, 5H132, 5H151, 5H158  
Farinacci N. T. 5J1347  
Ferrand L. 5K222  
Ferris D. E. 5H382  
Firestone Tire & Rubber Co. 5H113, 5H271, 5H274, 5H421  
Fisons Milk Products Ltd 5H184  
Fitz H. 5K327  
Food Machinery 5J1132, 5J1171, 5H180  
Francisco Salsasserra 5K30  
Friedman H. 5E80  
Fries J. S. Sohn 5H122  
Frynta J. 5J1131  
Gar Wood Industries 5H172  
Gas Council 5M284  
Gavignet E. J. 5H440  
Geigy J. R. Akt. Ges. 5J1371, 5J1560, 5H409  
Gelsenberg Benzien Akt. Ges. 5H122  
General Aniline & Film Corp. 5J195, 5J1106, 5J1159, 5H111, 5H142, 5H298, 5H517  
General Electric Co. Ltd 5K118, 5H293  
General Foods Corp. 5H174  
General Mills, Inc. 5J1322  
General Motors Ltd 5K136, 5K220, 5H362  
General Tire & Rubber Co. 5H171  
Gevaert Photo-Producten Naamloze Vennootschap 5H160  
Gewerkschaft Victor 5K111  
Chemerton Corp. 5H292  
Glidden Co. 5H435  
Goch H. 5M326  
Goodyear Tire & Rubber Co. 5J148  
Graydon W. F. 5H193  
Grunow H. 5H617
- Gulf Oil Corp. 5H148, 5M337, 5M352  
Gulf Research Development Co. 5J188, 5M294, 5M336  
Gumipari Kőzponti Lab. 5H360  
Gyógyszeripari Kutató Intézet 5J182, 5J1321, 5J1392, 5J1432, 5J1438  
Hansen L. J. 5H1363  
Hanus J. 5J1385  
Hardman & Holden Ltd 5H281  
Harrison N. Corp. 5H182  
Harshaw Chemical Co. 5J1165, 5H131  
Harvel Research Corp. 5H148  
Hauck K. H. 5H278  
Hebky J. 5J1375  
Henkel Cie G. m. b. H. 5J105, 5H147  
Herschmann C. 5J156  
Heumann L. & Co. Chemische Fabrik 5J1378  
High Voltage Engineering Corp. 5H124  
Hilge P. Fa. 5H111  
Hilger & Wates Ltd 5J137  
Hoffmann-La Roche F. & Co. Akt. Ges. 5J183, 5J1359  
Hoffmann-La Roche Inc. 5J1325, 5J1408  
Höfling W. 5J1154  
Holcomb J. I. 5H389  
Hooker Chemical Corp. 5J191  
Horizons Inc. 5K73  
Horner G. W. and Co. Ltd. 5H168  
Houdry Process Corp. 5J149, 5M266, 5M271  
Houillères du Bassin de Lorraine 5M122  
Hromatka O. 5H284  
Imperial Chemical Industries Ltd 5K62, 5K133, 5J186, 5J114, 5J1174, 5J1175, 5J1210, 5J1539, 5J1601, 5H384, 5H115, 5H1364, 5H419  
Industrial Rayon Corp. 5H162  
Inventa Akt. Ges. für Forschung und Patentverwertung Luzern 5J165, 5J199  
Iosif. A. 5J1177  
Jancsek F. 5K135  
Johnson & Johnson 5H197  
Johnson, Matthey and Co. Ltd. 5H206  
Joy Manufacturing Co. 5K91  
Justi H. D. H. D. & Son, Inc. 5H134  
Kali-Chemie Akt. Ges. 5J127  
Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H. 5K115  
Kalle & Co. Akt. Ges. 5H106  
Kaufmann H. 5H300  
Kee Lox Manufacturing Co. 5H151  
Kelco Co. 5H172  
Kellogg M. W. Co. 5M270, 5M290  
Kern & Co. Akt. Ges. 5K333  
Kerr-McGee Oil Industries Inc. 5M296, 5M304  
Kispesti Textilgyár 5H610
- Kocher R. B. 5H201  
Koppers CO., Inc. 5K110, 5H136, 5H137  
Koppers H. G. m. b. H. 5M126  
Körös Z. 5J1448  
Krey H. G. 5J1181  
Labs Français de Chimiotherapie 5J1178, 5J1368, 5J1383, 5J1394, 5J1404  
Lakeside Labs., Inc. 5J1381  
Landouar G. M. 5H615  
Leather Research Corp. 5H641  
Lewenstein M. J. 5J1382  
Lilly E. and Co. 5J1101, 5J1418, 5J1419  
Lipton T. J., Inc. 5H203  
«LITHOPAL» K. G. Aug. Elhardt Sohn K. G. & Co. 5H202  
L-O-F Glass Fibers Co. 5K337  
Lonz Elektricitätswerke und Chemische Fabriken Akt. Ges. 5J113  
Lopata S. L. 5H284  
Loránd G. 5K285  
McNeil Labs, Inc. 5J1355  
Magyar Selyempár Vállalat 5H604  
Malinský V. 5J1427  
Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, 5K65, 5K68, 5K114, 5K328, 5K330  
Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Ets. Kuhlmann) 5K108, 5J129  
Martin H. 5K92  
Maschinenfabrik Buckau Wolf R. Akt. Ges. 5H322  
May Baker Ltd 5J1340  
Mayfield F. D. 5J1147  
Medovnik A., dit André 5H618  
Mercantile Marine Engng and Graving Docks Co. 5M262  
Merck & Co., Inc. 5J1346, 5J1400, 5J1420, 5J1424  
Merck E. Akt. Ges. 5J1336  
Metal & Thermit Corp. 5H128  
Metallgesellschaft Akt. Ges. 5H109, 5M305, 5H382  
Meunier E. P. J. 5H431, 5H432  
Midwest Manufacturing Corp. 5K214  
Minneapolis-Honeywell Regulator Co. 5H196  
Minnesota Mining and Manufacturing Co. 5M344, 5H391, 5H203, 5H287  
Monsanto Chemical Co. 5K66, 5K67, 5J158, 5J1436, 5J1563, 5J1564, 5J1579, 5M323, 5H394, 5H124, 5H149, 5H150, 5H198  
Montclair Research Corp. 5J189  
Morren H. 5J1331, 5J1361  
Mount Sinai Hospital Research Foundation, Inc. 5J1440  
Műanyagipari Kutató Intézet 5J162  
Mück J. 5H520  
Murgatroyd's Salt & Chemical Co. Ltd 5K64

- Nádor K. 5J1342  
National Dairy Products Corp. 5H185  
National Distillers and Chemical Corp. 5J169, 5J102, 5H147  
National Industrial Products Co. 5H325  
National Lead Co. 5K341  
National Research Development Corp. 5K61  
National Tank Co. 5M306  
Neubauer C. 5H180  
North American Philips Co., Inc. 5K90  
Norton Grinding Wheel Co. Ltd 5K131  
Norwich Pharmacal Co. 5J1349  
Nováček A. 5J1337, 5J1338  
Novák J. 5H295  
Novák V. 5H205  
Oaks O. O. 5K27  
Ohio State University Research Foundation 5J173  
Oláh G. 5J185, 5J119, 5J151  
Oletta Soc. Anon. 5J1379  
Olin Mathieson Chemical Corp. 5K74, 5J111, 5J1316, 5J1397, 5J1430, 5J1431, 5J1427  
Omnium de Produits Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture 5K80  
Onyx Oil Chemical Co. 5J196  
Ortho Pharmaceutical Corp. 5J144, 5J159  
Pan American Petroleum Corp. 5J104, 5M291  
Papeteries de France 5H152  
Papeteries de la Robertsau (Soc. Anon) 5J1456  
Parke, Davis & Co. 5J1362  
Patent and Licensing Corp. 5H150  
Paul H. 5J1107  
Pawlik H. 5H1503  
Pechiney (Cie de Produits chimiques et électrometallurgiques) 5H199  
Perina Z. 5J1326, 5J1327  
Pesty L. 5H176  
Peter Spence & Sons Ltd 5K128  
Petrolite Corp. 5M318, 5H396—5H405, 5H412  
Peuters B., Peuters J. 5H188  
Pfizer C. & Co., Inc. 5J1356, 5J1384, 5J1396, 5J1409, 5J1410, 5J1411, 5J1415, 5J1421, 5J1452  
Pharmacia AB 5H168  
Philco Corp. 5K78  
Phillips Petroleum Co. 5K106, 5J1183, 5J1184, 5J1197, 5M259, 5M260, 5M261, 5M265, 5M272, 5M282, 5M288, 5M315, 5H121, 5H123  
Pierre-Henri Nikel 5M316  
Pittsburgh Plate Glass Co. 5H276, 5H277  
Plastiques de Saint-Denis 5H285  
Polymer Corp. 5J150, 5H170  
Polyplastic 5H179  
Popek L. 5H456, 5H457  
Pressner S. 5H1606  
Procházka J. 5H272  
Produits Alimentaires Daul J. P. & Cie Charcaudaul Soc. des 5H189  
Produits Azotés Soc. des 5J190  
Produits Chimiques de Bezons Soc. des 5J155  
Produits Chimiques Industriels & Agricoles 5J1554  
Progil 5J1568  
Publicker Industries Inc. 5K125  
Pure Oil Co. 5M278, 5M281, 5M330, 5M346  
Raffaeta R. 5H387  
Raffineries de Soufre Réunies 5K28  
Ramén T. 5H115  
Ratusky J. 5J1162, 5J1196  
Soc. de Documentation d'Etudes et de Gestion 5J1330  
Redon E. 5H189  
Régie Nationale des Usines Renault 5J193  
Research and Engng Co. 5M345  
Richfield Oil Corp. 5M350  
Richter J. 5J142  
Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt. 5J1354  
Robedee L. C. 5H383  
Roche Products Ltd 5K130  
Rohm & Haas Co. 5K211, 5J1116, 5J1189 5H192  
Ross J. 5H207  
Rubin M. 5J1413  
Ruhchemie Akt. Ges. 5M325  
Rütgerswerke Akt. Ges. 5J179  
Sandoz A. G. 5J1216, 5J1219  
Schering Akt. Ges. 5J1550, 5J1561, 5H1159  
Schering Corp. 5J1391  
Schmidt C. 5H287  
Schmidt-Burbach A. 5H178  
Schneider L. A. 5H1653  
Schreiber R. T. B. 5H1509  
Scottish Agricultural Industries Ltd 5K112  
Searle G. D. & Co. 5J1332, 5J1336, 5J1393, 5J1339, 5J1412, 5J1416, 5J1417, 5J1423, 5J1426, 5H427  
Seilinger A. 5H211  
Shell Development Co. 5J176, 5J1133, 5J1224, 5M267, 5M277, 5M333, 5M339, 5M340, 5M349, 5M351, 5H270  
«Shell» Research Ltd 5M329  
Sherwin-Williams Co. 5H275  
Siegmond W. 5H1658  
Sinclair Oil and Gas Co 5M312  
Sinclair Refining Co. 5M347, 5M350  
Sinnova ou Sadic 5J166  
Skantze A., Andersson J. I., Cervin K. A. 5H286  
Skar Państwa (Ministerstwo Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego Centralny Zarząd Przemysłu Mleczarskiego) 5H177  
Slatineau E. 5J148  
Smith, Kline & French Labs 5J1367, 5J1449  
Soc. pour l'Application de Hautes Températures Quartex 5E78  
Soc. Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc 5H356  
Soc. en Commandite Simple: Evence Coppee and Cie 5M123  
Soc. de Constructions Mécaniques de Stains Soc. Anon. 5K336  
Soc. d'Equipements Industriels et Laitiers et Sidler W. J. 5H183  
Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture 5K83  
Soc. Générale de Constructions Electriques & Mécaniques (ALSTHOM) 5K16  
Soc. Grenobloise d'Etudes & d'Applications Hydrauliques (SOGREAH) 5K17  
Soc. Industrielle des Coussinets 5K215  
Soc. Monsavon-l'Oréal 5H441  
Socony Mobil Oil Co., Inc. 5K127, 5M268, 5M303, 5M335  
Soc. Parisienne de Conditionnement «Grey-Poupon» 5H214  
Soc. Phovyl 5H403  
Soc. Solvay & Cie. 5J1150  
Soc. Union des Verrieres Mécaniques Belges Soc. Anon 5K332, 5K338  
Solar Aircraft Co. 5K342  
Soloway S. 5K13  
Solvay & Cie 5H109, 5H154 5H156, 5H157  
Spółdzielnia Pracy Chemiczno-Wytwórcza «Spoiwo» 5J1156  
Spółdzielnia Pracy Chemiczno-«Argon» 5H395  
Stahlberg K. 5H117  
Standard Oil Co. 5K132, 5J144, 5J146, 5J161, 5J198, 5M327, 5M332  
Stauffer Chemical Co. 5J1570  
Steele J. D. 5J1223  
Sterling Drug Inc. 5J141, 5J1343, 5J1357, 5J1395  
Stillwell W. D. 5K126  
Stoy A. 5H139  
Strahlungstechnik 5K283  
Strnad F. 5J153  
Sun Oil Co. 5H121, 5H385, 5M289, 5M292, M299, 5M300, 5M322, 5M343  
Svenska Maskinverven A. B. 5M129  
Svenska Skifferolje AB 5H129  
Sýkora V. 5H190  
Szilasy K. 5H195  
Terry Industries, Inc. 5K216  
Texaco Development Corp. 5M324  
Texaco Inc. 5M338, 5M348  
Texas Co. 5M308, 5M309  
Thilo E. 5K109  
Timbrol Ltd 5J122  
Tissages de Soieries Réunies 5H1607  
Torrance and Sons Ltd 5H224  
Travaux et Metallurgie 5K321  
Tridlica C. 2H1291  
Trubek Labs 5J1108  
Uclaf 5J1167, 5J1389  
Uhde F. G. m. b. H. 5K304  
Ultra-Technik G. m. b. H. 5H288  
Upjohn Co. 5J1335, 5J1339, 5J1401—5J1403, 5J1405, 5J1407, 5J1422, 5J1434  
Union Carbide Corp. 5K221, 5J171, 5J178, 5J125, 5H127, 5H133, 5H163  
Union Chimique Belge Soc. Anon. 5M124, 5H1613, 5H1614  
Union Chimique S. A. 5H118  
Union Oil Co. of California 5K104, 5M252, 5M331  
Universal Oil Products Co. 5J145, 5M279, 5M280, 5M286, 5M287, 5H406  
USA, Secretary of Agriculture 5J1163, 5J1398, 5H181, 5H385, 5H128, 5H1611  
USA, Secretary of the Interior 5M128  
USA, US Atomic Energy Commission 5K14, 5K15, 5K37  
U. S. Gasket Co. 5H181  
Usines Chimiques Poulenc Soc. des 5J1157, 5J1363, 5J1371  
U. S. Rubber Co. 5H1361  
U. S. Testing Co., Inc. 5H144  
U. S. Vitamin & Pharmaceutical Corp. 5J1319, 5J1343  
Vernin J. 5H439  
Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 5H280  
Vincent G. M. L. 5H282  
Voigtländer W. 5J112  
Voorhis-Tiebout Co. 5H392  
Wacker-Chemie G. m. b. H. 5H110  
Weinfurt M. 5H1520  
Weinmann R. C. 5H192, 5H193  
Weissenfluh H. 5H438  
Western Electric Co. 5H204  
Westfälische Drahtindustrie 5H187  
Westinghouse Electric Corp. 5H1153  
Whiffen and Sons Ltd 5H163  
Wichterle O. 5H119  
Wisconsin Alumni Research Foundation 5H186  
Wolff G., Wolff J. 5H381  
Wolkóber Z. 5J160  
Wyandotte Chemicals Corp. 5J1187  
Zakłady Tworzyw Sztucznych «Pustkow» 5J1138  
Zaupa M. 5K29  
Ziegelwerke Emil Bott 5K286  
Zimmermann F. J. 5H384  
Žižka J. 5J1123  
Zonolite Co. 5K287  
Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik und Gerbstoffwerk Oberlahnstein A. G. 5H1508

736(20)

td 5H29  
le 5H31

H. 5H29  
n. b. H.

5H390,  
1405,  
434  
5H221,  
5, 5H127.

elge Soc.  
13, 5H114  
A. 5H111  
California  
5M331  
ducts Co.  
5M280,  
406  
griculture  
H181,  
611  
e Interior

Energy  
5K15,

81  
ulenc Soc.  
3, 5H372  
61  
nc. 5H146  
rmaceuti-  
5H352

ranstalt  
lin 5H29  
82  
2  
5H392  
n. b. H.

5H192,

33  
5H204  
ndustrie

c Corp.

Ltd 5H63

Research

5H381

is Corp.

ztucznych

ott 5K286  
5H384

z Chemi-  
erbstofferk  
G. 5H508



36(2)

51224  
5K311

5K205  
D. H.

5.1330,  
5,

5K221,  
51127,

Soc.  
511614  
511119  
forma  
31  
s Co.  
80,

ulture  
.

terior

energy  
5,

Soc.  
51372

11146  
euti-  
51352

alt  
H289

392  
H.

2,

104  
ie

p.

1163

arch

1

orp.

ych

286  
384

mi-  
erk  
08

**РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ**  
**ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

ДИРЕКТОР ИНСТИТУТА — профессор А. И. Михайлов

Реферативный журнал издаётся в следующих сериях:

- АВТОМАТИКА И РАДИОЭЛЕКТРОНИКА — Главный редактор канд. техн. наук А. С. Бучинский  
АСТРОНОМИЯ И ГЕОДЕЗИЯ — Главный редактор профессор К. Ф. Огородников  
БИОЛОГИЯ — Главный редактор канд. биол. наук В. П. Доброхвалов  
ГЕОГРАФИЯ — Главный редактор доктор геогр. наук А. А. Насимович  
ГЕОЛОГИЯ — Главный редактор профессор Е. Е. Захаров  
ГЕОФИЗИКА — Главный редактор профессор И. А. Хвостиков  
ГОРНОЕ ДЕЛО — Главный редактор доктор техн. наук Е. М. Фасерман  
МАТЕМАТИКА — Главный редактор канд. физ.-мат. наук Р. В. Гамкрелидзе  
МАШИНОСТРОЕНИЕ — Главный редактор канд. техн. наук В. З. Фрейдберг  
МЕТАЛЛУРГИЯ — Главный редактор член-корр. АН СССР Н. В. Агеев  
МЕХАНИКА — Главный редактор академик Л. И. Седов  
ТРАНСПОРТ — Главный редактор канд. техн. наук В. Т. Осипов  
ФИЗИКА — Главный редактор профессор Э. В. Шпольский  
ХИМИЯ (с Биохимией) — Зав. отделом профессор В. В. Кафаров, гл. редактор В. В. Серпинский  
ЭКОНОМИКА ПРОМЫШЛЕННОСТИ — Главный редактор профессор С. М. Лисичкин  
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА — Главный редактор профессор Б. М. Тареев

**REFERATIVNYI ZHURNAL**

**INSTITUTE OF SCIENTIFIC INFORMATION, ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR**

DIRECTOR OF THE INSTITUTE Professor A. I. Mikhailov

The Referativnyi Zhurnal is published in the following series:

- AUTOMATION AND RADIOELECTRONICS — Chief editor Candidate of Technical Sciences A. S. Buchinsky  
ASTRONOMY AND GEODESY — Chief editor Professor K. F. Ogorodnikov  
BIOLOGY — Chief editor Candidate of Biological Sciences V. P. Dobrokhvalov  
GEOGRAPHY — Chief editor Doctor of Geographical Sciences A. A. Nasimovich  
GEOLOGY — Chief editor Professor E. E. Zakharov  
GEOPHYSICS — Chief editor Professor I. A. Khvostikov  
MINING — Chief editor Doctor of Technical Sciences E. M. Feerman  
MATHEMATICS — Chief editor Candidate of Physical and Mathematical Sciences R. V. Gamkrelidze  
MECHANICAL ENGINEERING — Chief editor Candidate of Technical Sciences V. Z. Freidberg  
METALLURGY — Chief editor Corresponding member of the U. S. S. R. Academy of Sciences N. V. Ageev  
MECHANICS — Chief editor Academician L. I. Sedov  
TRANSPORT — Chief editor Candidate of Technical Sciences V. T. Osipov  
PHYSICS — Chief editor Professor E. V. Shpolsky  
CHEMISTRY (with Biochemistry) — Chief of Department Professor V. V. Kafarov, Chief editor V. V. Serpinsky  
ECONOMICS OF INDUSTRY — Chief editor Professor S. M. Lisichkin  
ELECTRICAL ENGINEERING AND ENERGETICS — Chief editor Professor B. M. Tareev

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijskaja ulitsa, 14

Технический редактор Р. М. Денисова

Подписано к печати 23/II-1961 г. Тираж 2975 Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Зак. 1431 Печ. л. 75,4 Бум. л. 23,0 Уч.-изд. л. 141,7

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 4 р. 05 к.



A  
W

F